

**Über die Umsetzung
phenylsubstituierter Äthylene
mit Palladiumchlorid**

Max Bechter

1960



Digitized by the Internet Archive
in 2026

ÜBER DIE UMSETZUNG PHENYLSUBSTITUIERTER ÄTHYLENE
MIT PALLADIUMCHLORID

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doktorwürde

der

Hohen Naturwissenschaftlichen Fakultät

der

Ludwig-Maximilians-Universität

München

vorgelegt

von

Max Bechter

aus

Wangen/Allgäu.

August 1960



Berichterstatter: 1. Prof. Dr. R. Hüttel
2. Prof. Dr. R. Huisgen

Tag der mündlichen Prüfung: 30. 11. 1960

Druck: Steinbauer u. Hagemann, München 2

Meiner Mutter

Die vorliegende Arbeit wurde am Institut für Organische Chemie der Universität München in der Zeit von November 1958 bis März 1960 durchgeführt.

Meinem sehr verehrten Lehrer, Herrn Prof. Dr. R. Hüttel, bin ich zu aufrichtigem Dank verbunden. Seine, aus einem Schatze reicher Erfahrungen erteilten Anregungen und Ratschläge, waren mir jederzeit eine wertvolle und geschätzte Hilfe.

Herrn Prof. Dr. R. Huisgen möchte ich danken für das rege Interesse, das er meiner Arbeit entgegenbrachte.

Herrn Dr. J. Smidt vom Consortium für Elektrochemie, München, danke ich für die Durchführung der gaschromatographischen Analysen.

INHALTSVERZEICHNIS

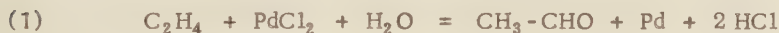
	Seite
<u>Einleitung</u>	1
<u>Theoretischer Teil</u>	3
I) Styrol	3
II) Umsetzung von Styrolderivaten mit allylständigem Wasserstoff	3
a) α -Methylstyrol	3
b) α,β -Dimethylstyrol	12
c) β -Methylstyrol	13
d) α -Methyl- β -phenylstyrol (Methylstilben)	14
III) Nicht komplexbildende Styrolderivate	15
a) α -Phenylstyrol (1,1-Diphenyläthylen)	15
b) β -Phenylstyrol (Stilben)	17
<u>Zusammenfassung</u>	18
<u>Experimenteller Teil</u>	20
Styrol	20
α -Methylstyrol	20
1) Umsetzung mit Palladiumchlorid bei Raumtemperatur	20
2) Zersetzungsreaktionen der braunen Komplexverbindung	21
3) Umsetzung mit Palladiumchlorid in der Wärme	21
4) Umsetzung mit Palladiumchlorid in Gegenwart von Natriumacetat	24
5) Zersetzungsreaktionen der gelben Komplexverbindung	25
6) Ozonisation von 2-Methyl-2,4-diphenylpenten-(3)	27
7) Versuche zur Dimerisation von α -Methylstyrol in Gegenwart von Salzsäure	27
α,β -Dimethylstyrol	28
1) Umsetzung mit Palladiumchlorid bei Raumtemperatur	28
2) Zersetzungsreaktionen der braunen Komplexverbindung	29
3) Überführung der braunen in die gelbe Komplexverbindung	29
4) Umsetzung mit Palladiumchlorid bei 65°	29
5) Umsetzung mit Palladiumchlorid bei 100°	31
6) Umsetzung mit Palladiumchlorid bei Siedehitze in Gegenwart von Natriumacetat	32
7) Zersetzungsreaktionen der gelben Komplexverbindung	32

	Seite
β -Methylstyrol	33
1) Umsetzung mit Palladiumchlorid bei Raumtemperatur	33
2) Umsetzung in der Siedehitze	33
α -Methyl- β -phenylstyrol (Methylstilben)	34
1) Umsetzung mit Palladiumchlorid oder Dinatrium-tetrachloro- palladat-(II)	34
2) Umsetzung mit Palladiumchlorid in der Siedehitze	34
3) Zersetzungsreaktionen des gelben Komplexes	35
α -Phenylstyrol (1.1-Diphenyläthylen)	35
1) Umsetzung mit Palladiumchlorid in der Siedehitze	35
β -Phenylstyrol (Stilben)	37
1) Umsetzung mit Palladiumchlorid in der Siedehitze	37
<u>Literaturhinweise</u>	39

EINLEITUNG

J.C. Phillips ¹⁾ machte im Jahre 1894 die Beobachtung, daß ungesättigte Kohlenwasserstoffe der Äthylenreihe, insbesondere das Äthylen selbst, Palladium(II)-Salze zu metallischem Palladium reduzieren. Im Falle des Äthylens wurde vom Verfasser als Oxydationsprodukt Acetaldehyd angegeben. Auf Grund dieser Tatsache wurde in späteren Jahren eine quantitative Bestimmungsmethode für Palladium(II)-Salze neben den Edelmetallen derselben Gruppe ausgearbeitet ²⁾.

Erst in neuerer Zeit beschäftigten sich J. Smidt und Mitarbeiter ³⁾ wieder mit der Olefinoxydation mit Hilfe von Palladium(II)-Salzen in wässriger Lösung. Es gelang ihnen, die Oxydation von Äthylen zu Acetaldehyd mit Ausbeuten über 90% durchzuführen und sie dadurch zu einem katalytischen Prozeß zu gestalten, daß sie das entstehende Palladiummetall durch Luftsauerstoff in Gegenwart von Kupfer(I)-chlorid wieder zu Palladium(II)-chlorid regenerierten. Die Reaktion zerfällt also in die "Carbonylierungsreaktion":



und die "Metalloxydation":



Die Carbonylierungsreaktion, so nehmen die Bearbeiter an, soll vielleicht über eine dem "Zeisesalz" $\text{K}(\text{PtCl}_3 \cdot \text{C}_2\text{H}_4)$ ⁴⁾ analoge Palladium-Äthylen-Komplexverbindung ablaufen, die in wässriger Lösung spontan in die Carbonylverbindung und metallisches Palladium zerfällt.

Eine Isolierung sehr instabiler Komplexverbindungen von Olefinen und PdCl_2 ist M. S. Kharasch und Mitarb. ⁵⁾ bei Umsetzungen in wasserfreiem Milieu gelungen. Durch Schütteln des Olefins mit einer Benzollösung des Benzonitril- PdCl_2 -Komplexes $(\text{C}_6\text{H}_5\text{-CN} \cdot \text{PdCl}_2)_2$ wurden mehrere Verbindungen isoliert von der allgemeinen Formel $(\text{Olefin} \cdot \text{PdCl}_2)_2$, die in Gegenwart von Wasser sofort zerfallen.

In vorliegender Arbeit werden nun speziell die Umsetzung von aromatisch-aliphatisch substituierten Äthienderivaten von der allgemeinen Form $\text{C}_6\text{H}_5\text{-C(R)=CH-R'}$ untersucht, während gleichzeitig J. Kratzer ⁶⁾ die Reaktionen rein aliphatischer Olefine studierte.

Die Schwerlöslichkeit ⁷⁾ des PdCl_2 in Wasser veranlaßte uns, in wässrig-essigsaurer Lösung zu arbeiten (gesättigte Lösung von PdCl_2 in 50proz. Essigsäure).

Dieses Lösungsmittel gewährleistete uns außerdem eine teilweise Lösung, vor allem bei höherer Temperatur, der in Wasser meist sehr schwer löslichen aryl-substituierten Äthylenderivate. Damit erhielten wir im Gegensatz zu J. Smidt und Mitarb. in vielen Fällen ein homogenes Reaktionsmedium.

THEORETISCHER TEIL

I) Styrol

Bei der Umsetzung von Styrol in einer wässrigen Suspension von PdCl_2 bei 50° erhielten J. Smidt und Mitarb. ³⁾ nach 3 Stunden Reaktionszeit 57% d.Th. Acetophenon unter Abscheidung der äquivalenten Menge metallischen Palladiums. Zum gleichen Ergebnis gelangten wir bei der Umsetzung in dem von uns gewählten homogenen Reaktionsmedium.

Einen Olefin-Metallkomplex konnten wir bei dieser Umsetzung nicht isolieren. Kharasch hat einen Komplex der Formel $(\text{C}_6\text{H}_5 - \text{CH}=\text{CH}_2 \cdot \text{PdCl}_2)_2$ bei Arbeiten in wasserfreiem Milieu erhalten, der sich beim Zusammenbringen mit Wasser rasch zersetzt ⁵⁾. Wir müssen annehmen, daß - wenn die Reaktion überhaupt über diesen Komplex verläuft - er sich so rasch verändert, daß eine Isolierung unmöglich ist.

II) Umsetzung von Styrolderivaten mit allylständigem Wasserstoff

a) α -Methylstyrol

Setzt man α -Methylstyrol in einer Lösung von PdCl_2 in 50proz. Essigsäure bei Raumtemperatur unter kräftigem Schütteln um, so scheidet sich schnell ein dunkelbraunes Pulver ab unter Aufhellen der dunkelbraunen Lösung. Die Untersuchung der Substanz ergab, daß eine Palladium-Olefinverbindung vorliegt, deren Struktur wir den von M. S. Kharasch und Mitarb. ⁵⁾ untersuchten Palladium-Olefinkomplexen von der allgemeinen Formel $(\text{Olefin} \cdot \text{PdCl}_2)_2$ zuordnen. Während das C:H-Verhältnis auf den unverändert im Komplex enthaltenen Olefinkohlenwasserstoff deutet, ist der Palladiumwert viel zu hoch. Der Gehalt an Verunreinigungen im Komplex - außer Palladium enthält die Verbindung nicht umgesetztes Palladiumchlorid - beträgt etwa 30-40% und hängt weitgehend von den Umsetzungsbedingungen ab. So nimmt z.B. der Palladiumgehalt bei Verlängerung der Umsetzungszeit bei gleicher Temperatur beträchtlich zu bis die abgetrennte Substanz gegen 90% Palladium enthält.

Einen wesentlich anderen Verlauf nimmt die Umsetzung von α -Methylstyrol in der Wärme. Kurze Zeit nach Zugabe des Olefins (etwa 2-3 Min.) zu der auf 105° erhitzten und stark gerührten Palladiumchloridlösung beobachtet man, daß unter Aufhellung der Lösung ein durch Palladium dunkel gefärbtes Kristallinat sich abscheidet. Mit Chloroform konnte daraus eine gelbe kristallisierte Verbindung abgetrennt werden. Analyse und Molekulargewichtsbestimmung ergaben das Vorliegen eines Palladiumkomplexes der Formel $(\text{C}_9\text{H}_9\text{PdCl})_2$. Die grünstichig gelben Nadeln zersetzen sich unter Abscheiden von metallischem Palladium bei $220-230^\circ$.

Die relativ große Stabilität der gelben Komplexverbindung in mineral-saurer wie neutraler wässriger Lösung grenzt diese gegen die von Kharasch untersuchten Komplexe ab. So gelang die Umkristallisation aus siedender 95proz. Essig-säure ohne Zersetzung zu einem analysenreinen Präparat.

Wie wir am $\alpha\beta$ -Dimethylstyrol experimentell sicherstellen konnten, kann sich die gelbe Komplexverbindung aus der braunen durch Chlorwasserstoffab-spaltung bilden. J. Kratzer ⁶⁾ konnte für andere Fälle dieser Art sogar die Existenz einer Gleichgewichtsreaktion nachweisen.

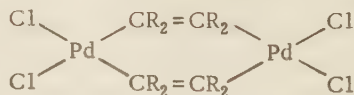


Die Zersetzungsreaktionen der Komplexverbindung $(\text{C}_9\text{H}_9\text{PdCl})_2$, die sehr rasch verlaufende hydrolytische in 2n Natronlauge und die thermische, zeigen ein verschiedenes Ergebnis. Während die hydrolytische Spaltung als einziges Reaktionsprodukt 20% d.Th. α -Methylstyrol neben Palladium, Chlorwasserstoff und verharzten Anteilen liefert, können aus den Produkten der im Vakuum durchgeführten thermischen Zersetzung ein in Allylstellung halogeniertes α -Chlor-methylstyrol neben unverändertem α -Methylstyrol, ferner Palladium, Chlor-wasserstoff und verharzte Substanzen isoliert werden.

Die Thermolyse des braunen Komplexes liefert die gleichen Produkte, da die braune Verbindung durch Chlorwasserstoffabspaltung zunächst in die gelbe übergeht.

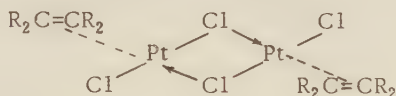
H. B. Jonassen und Mitarb. ⁸⁾ haben die thermische Zersetzung von Pt- und Pd-Butadien-Komplexen der Formeln $\text{K}_2\text{PtCl}_6\text{C}_4\text{H}_6$ und $(\text{PdCl}_2\text{C}_4\text{H}_6)_2$ unter-sucht, wobei sie Butadien, Chlor, Palladium bzw. Platin sowie Spuren nicht identifizierter Gase erhielten. Die Zersetzung der genannten Komplexe tritt gegen $120^\circ/10^{-5}$ Torr ein. Der Zerfall nimmt also in diesen Fällen einen etwas anderen Verlauf, verursacht durch das Fehlen von allylständigem Wasserstoff, der die Voraussetzung bildet für die Bildung gelber Komplexe.

Für die Struktur der braunen Komplexe $(\text{Olefin. PdCl}_2)_2$ haben Kharasch und Mitarbeiter die folgende Formel vorgeschlagen:



Dem widersprachen J. Chatt und Mitarb. ⁹⁾ mit der Feststellung an entsprechen-den Platin-Komplexen, daß die Verbindungen keinen typischen Metallalkyl-charakter aufweisen. Die Autoren nehmen an, daß die nicht aufgefüllte 5d-Schale des Metallatoms mit der π -Bindung des Olefins eine koordinative

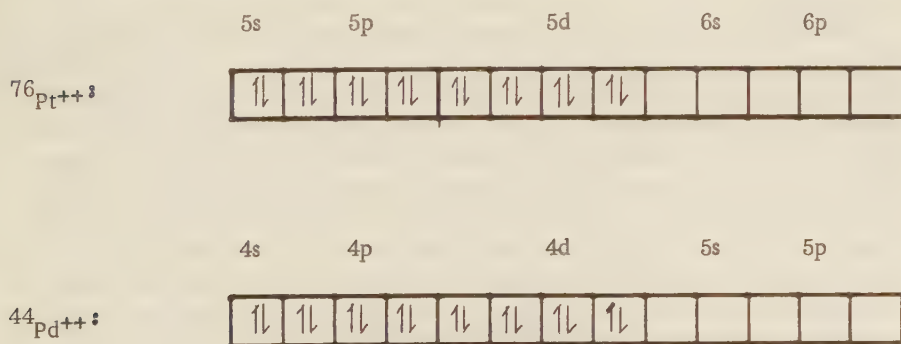
Bindung bildet, so daß auf eine olefinische Doppelbindung ein Metallatom kommt. Die Verbrückung zum Doppelmolekül erfolgt über die Halogenatome:



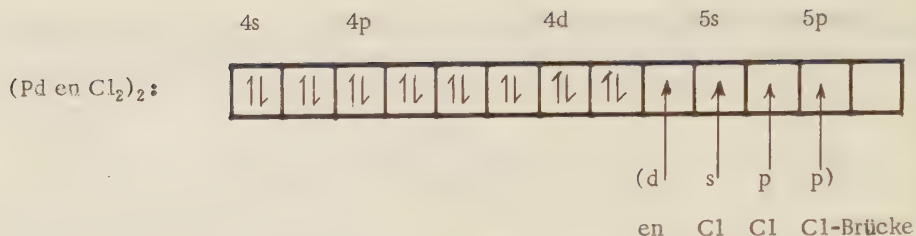
Untersuchungen der IR-Spektren und der Dipolmomente von solchen Platin-Olefin-Komplexen führten J. Chatt und H. B. Jonassen ^{10, 11}) zu der Annahme, daß auf Grund der Abschwächung, teilweisen Verschwindens und Verschiebung der der Olefindoppelbindung zuzuordnenden Absorptionsbanden nach längeren Wellenlängen eine partielle Aufhebung der Doppelbindungsfunktion anzunehmen ist.

Es kann auch geschlossen werden, daß der Anteil der π -Elektronen der Doppelbindung an der Schwermetall-Olefin-Bindung in Platin- und Palladium-komplexen wesentlich höher ist als in den analog gebauten Silberkomplexen ¹²). Die koordinative Bindung wird nach M. J. S. Dewar ¹³) als Überlappung der π -Wolke der Doppelbindung mit einem dsp^2 -Orbital des Platin(II)-Ions interpretiert.

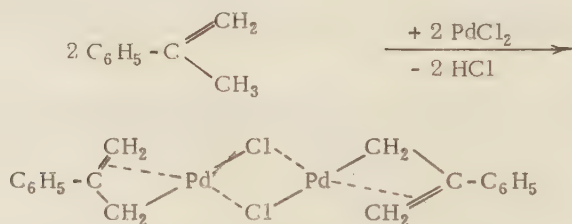
Diese an Platin-Olefinkomplexen gewonnenen Erkenntnisse können mit grosser Wahrscheinlichkeit auf die Komplexe des Palladiums übertragen werden. Das Palladium(II)-Ion zeigt in der N-Schale eine analoge Elektronenanordnung wie das Platin(II)-Ion in der O-Schale:



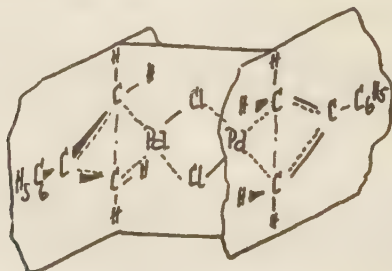
Die von Dewar postulierte dsp^2 -Bindung (planar quadratisch) würde ein Eingreifen der einsamen Elektronenpaare der Liganden in die freien Niveaus der Valenzschale bedeuten:



Über den feineren Bau der gelben Komplexe $[(\text{Olefin} - \text{H})\text{PdCl}]_2$ liegen noch keine Angaben vor, zumal dieser Verbindungstyp bei Platin und anderen Schwermetallen bisher nicht beobachtet wurde. Die Bildung dieser Komplexe ist, wie die Versuche ergaben, an das Vorhandensein eines allylständigen Wasserstoffatoms geknüpft; man kann vermuten, daß das Olefin-Anion mit seinem freien Elektronenpaar in die Niveaus des Zentralatoms eingreift, während die zweite koordinative Bindung von dem π -Elektronenpaar der Doppelbindung vollzogen wird.

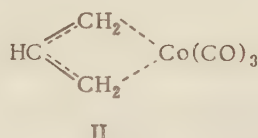
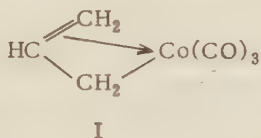


Diese Formel fordert dazu auf, durch Einbeziehung der Allylmesomerie eine möglichst symmetrische Struktur des Komplexes zu erreichen. Alle drei C-Atome sollten sich dann im sp^2 -Zustand befinden. Eine solche Anordnung kann sich aber nur einstellen, wenn sich die Ebene des Allylrestes annähernd senkrecht zur Bindungsebene des Palladiums befindet. Damit entsteht eine ähnliche Anordnung wie bei den Dicyclopentadienyl-Verbindungen anderer Schwermetalle:



Es ist klar, daß die Phenylgruppe zur weiteren Mesomeriestabilisierung des Komplexes beitragen kann. Tatsächlich liegt der Zersetzungspunkt dieses Komplexes bei 220°, der der unsubstituierten Verbindung dagegen bei 160°.

In allerjüngster Zeit haben P.F. Heck und D.S. Breslow ¹⁴⁾ einen Allyl-Cobalt-tricarbonyl-Komplex beschrieben, bei dem sie ebenfalls die beiden folgenden Formeln in Betracht ziehen:



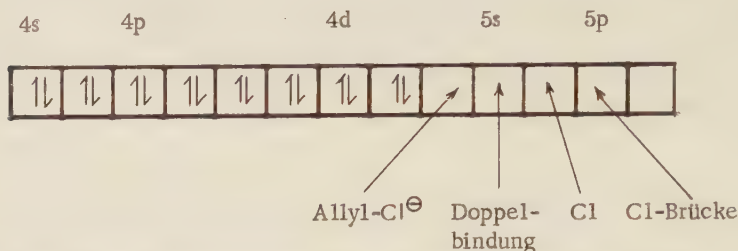
Trotzdem das kernmagnetische Resonanzspektrum drei verschiedene Arten von Wasserstoffatomen im Verhältnis 2 : 2 : 1 anzeigt, ziehen die Verf. die symmetrische Struktur vor. Sie tun dies augenscheinlich wegen der größeren Stabilität ihres Komplexes im Vergleich zu den Alkyl-Cobalt-tetracarbonyl-Verbindungen ¹⁵⁾. Es sei darauf hingewiesen, daß E.O. Fischer und R. Jira ¹⁶⁾ auch das Cyclopentadienyl-Co-dicarbonyl hergestellt haben. Diese thermisch schon recht beständige Verbindung (sie ist bei 140°/710 Torr unter teilweiser Zersetzung destillierbar) enthält das Cyclopentadienyl ebenfalls in der typischen Sandwichanordnung ¹⁷⁾, und wenn man dem Komplex von Breslow die eben beim Palladium-Allyl-Komplex erläuterte Auffassung zugrunde legt, hätte man darin ein Analogon zum Fischerschen Komplex zu sehen.

Es ist unbedingt notwendig durch physikalische Messungen über die Struktur all dieser Verbindungen Klarheit zu erhalten.

Bei diesen weiteren Untersuchungen sollte nicht übersehen werden, daß die vier Koordinationsbindungen des Palladiums unter Umständen auch tetraedrisch angeordnet sein können. Im Falle des Nickeltetracarbonyls, dessen Zentralatom die gleiche äußere Elektronenanordnung wie Palladium aufweist, ist eine solche Struktur mit Sicherheit nachgewiesen. Allerdings dient als Basis dieser Struktur nicht das Ni-Ion sondern das neutrale Metallatom. Besonders im Hinblick auf mögliche Cyclopentadienyl-Komplexe des Palladiums sollte eine solche Möglichkeit ins Auge gefaßt werden, da nur so die Inanspruchnahme von drei Koordinationsstellen des Metalls durch das Cyclopentadienyl möglich sein dürfte.

Auf die weitere Untersuchung des von J. Smidt und R. Jira ¹⁸⁾ gewonnenen Komplexes $\text{C}_5\text{H}_5\text{PdCl}$ darf man daher umso mehr gespannt sein, als bisher noch keine weiteren Komplexe von Cyclopentadien mit Platin oder Palladium aufgefunden werden konnten.

Schematisch darf man sich den gelben Komplex nach folgender Anordnung aufgebaut denken:



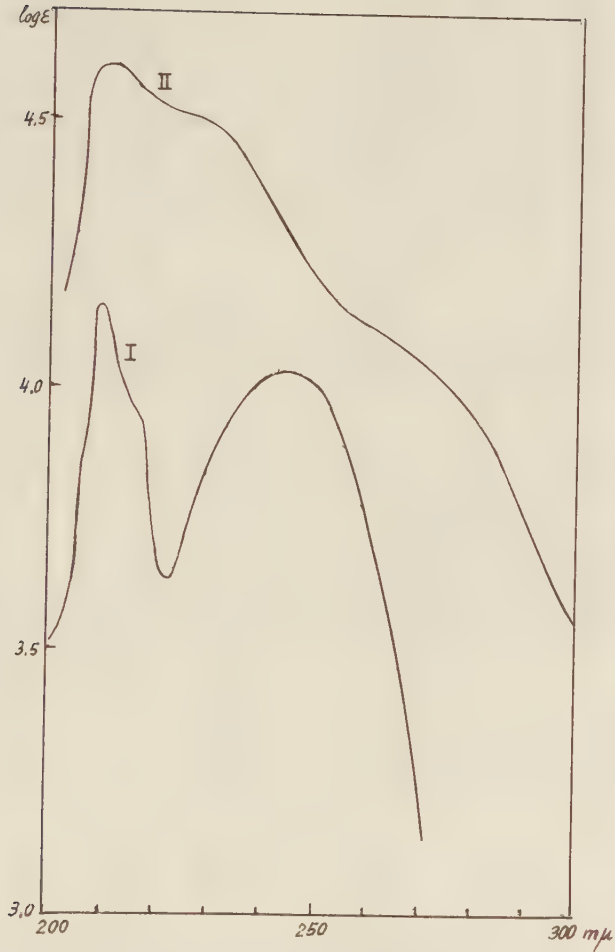
Die Beteiligung der Doppelbindung an der Komplexbindung ist in den Spektren klar zu erkennen. Während das UV-Spektrum des α -Methylstyrols zwei ausgeprägte Maxima bei 210 und 244 m μ zeigt, verschwindet in der gelben Komplexverbindung das bei 244 m μ liegende Maximum vollständig; es zeigt bei etwa 230 m μ lediglich eine Schulter. Dieses Verschwinden des langwelligen Maximum des Methylstyrols bei der Komplexbildung deuten wir mit der Benaspruchung der Seitenketten-Doppelbindung durch das Metallatom.

Der Vergleich der nachstehend wiedergegebenen IR-Spektren von α -Methylstyrol und seinem gelben Komplex zeigt, daß die der Olefin-Doppelbindung zuzuordnenden Banden bei der Komplexbildung entweder verschwinden oder stark geschwächt werden.

Die eingangs erwähnte Carbonylierungsreaktion läßt im Falle des α -Methylstyrols in Analogie zur Oxydation des Isobutens den 2-Phenyl-propionaldehyd erwarten. Statt dessen wurde in schlechter Ausbeute Acetophenon isoliert. Die Bildung dieses Ketons ist eine Ausweichreaktion unter Abspaltung oder Aboxydation einer Methyl- oder Methylengruppe. Es ist in diesem Falle nicht zu entscheiden, welche Gruppe tatsächlich eliminiert wird, zumal im Sinne einer Allylmesomerie die Gleichwertigkeit beider Gruppen angenommen werden kann.

Setzt man dagegen an Stelle des α -Methylstyrols das 1,1-Diphenyläthylen ein, wie später besprochen, so kann eindeutig über die Abspaltung entschieden werden. Es entsteht bei der Reaktion unter Eliminierung der Methylengruppe Benzophenon.

Zum Studium dieser Ausweichreaktion war es nötig, längere Reaktionszeiten anzuwenden. Dabei stellte sich heraus, daß ein großer Teil des Ausgangsmaterials durch eine Dimerisation zu 2-Methyl-2,4-diphenyl-penten-(3) der Reaktion entzogen wird;



- I. α -Methylstyrol in Dioxan
- II. Gelber Komplex des
 α -Methylstyrols in Dioxan

Abb. 1 UV-Aufnahmen von α -Methylstyrol und dessen gelber Komplexverbindung mit Palladium

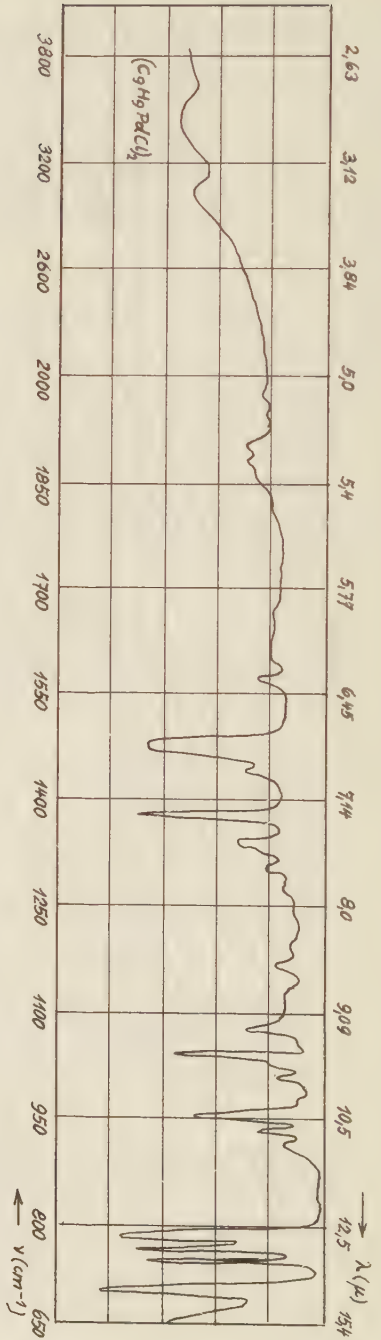


Abb. 2b IR-Aufnahme ⁺⁾ der gelben Komplexverbindung aus α -Methylstyrol und PdCl_2 , $(\text{C}_9\text{H}_9\text{PdCl})_2$

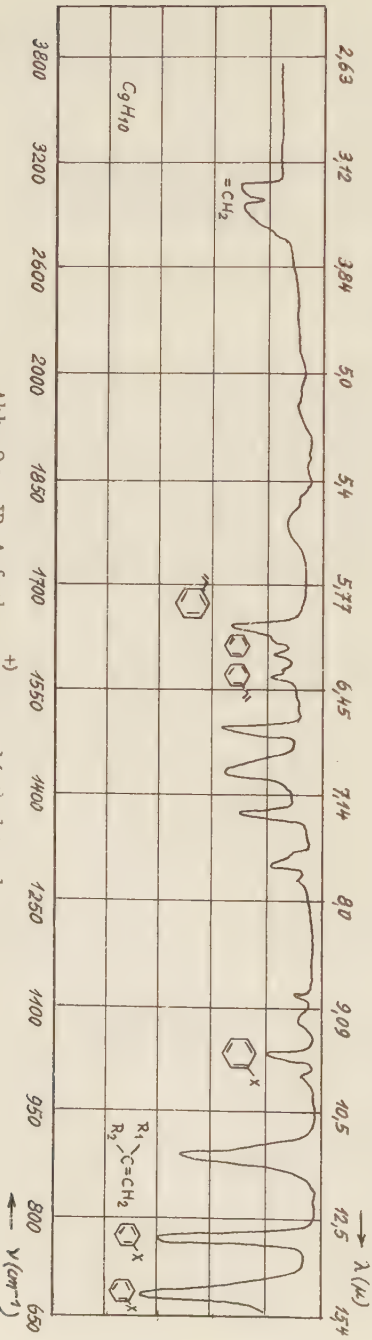
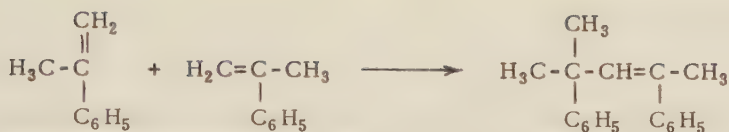


Abb. 2a IR-Aufnahme ⁺⁾ von α -Methylstyrol

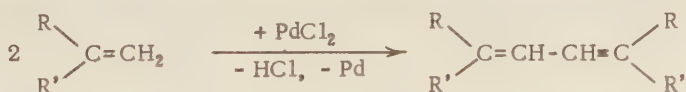
⁺⁾ Film - (2a) und NaCl-Pressing-Aufnahme (2b) auf dem Gerät der Fa. Perkin-Elmer.



Diese Dimerisation ist von der Umsetzung mit PdCl_2 unabhängig. Wie Kontrollversuche ohne Palladiumchlorid, nur in Gegenwart von Salzsäure, zeigten ^{19,20,21}), ist sie auf den im Laufe der Umsetzung mit Palladiumchlorid abgespaltenen Chlorwasserstoff zurückzuführen. Im wesentlichen bleibt die Polymerisation beim Dimerisationsprodukt stehen; nur ein kleiner Teil reagiert zu einem hochviskosen Öl weiter.

Um die Dimerisation zu unterdrücken, setzten wir der Reaktionslösung Natriumacetat (6 Mol Natriumacetat pro Mol Palladiumchlorid) zu. Im Kontrollversuch ohne Palladiumchlorid wurde mit drei Mol Natriumacetat pro Mol Salzsäure kein Dimerisat mehr erhalten. Trotzdem war es nicht möglich, im Hauptversuch die Dimerisation völlig zu unterdrücken.

Dagegen läßt sich unter diesen Bedingungen ein weiteres Reaktionsprodukt fassen, nämlich 2,5-Diphenylhexadien-(2,4) ²²). Diese Substanz ist das Produkt einer dehydrierenden Dimerisation, die wir auch am 1.1-Diphenyläthylen (α -Phenylstyrol) beobachtet haben, wobei sich 1.1.4.4-Tetraphenylbutadien bildete. Diese neuartige Reaktionsweise von Olefinen in Gegenwart von Palladiumchlorid tritt offensichtlich nur dann ein, wenn eines der olefinischen C-Atome unsubstituiert ist:



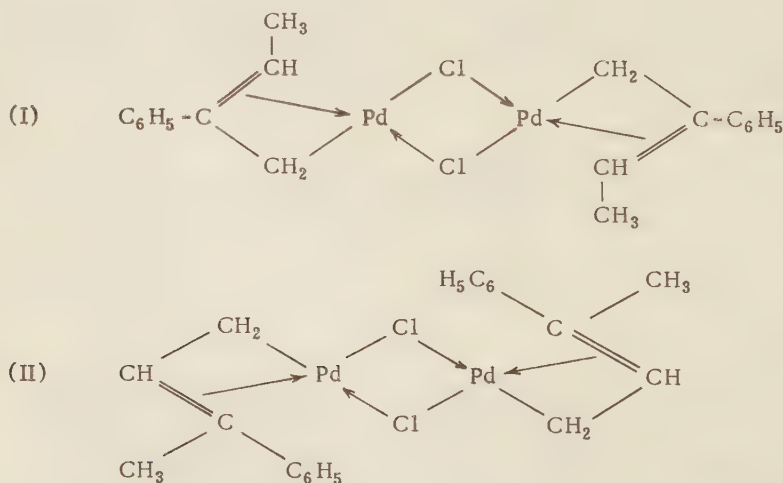
Die Vermutung, daß frisch gefälltes, fein verteiltes Palladium in Essigsäure eine katalytische Dehydrierung unter Dimerisation bewirken könnte, hat sich nicht bestätigt. Ein diesbezüglicher Kontrollversuch unter den Bedingungen des Hauptversuches - es wurde frisch gefälltes Palladium 30 Std. mit 1.1-Diphenyläthylen in 50proz. Essigsäure unter Rückfluß umgesetzt - zeigte kein positives Ergebnis.

b) α,β -Dimethylstyrol

Setzt man α,β -Dimethylstyrol in 50proz. Essigsäure bei Raumtemperatur kurze Zeit unter Rühren um, so scheidet sich wie beim α -Methylstyrol eine braune, mit Palladium und Palladiumchlorid stark verunreinigte pulvrige Verbindung ab, die wegen ihrer Zersetzlichkeit und wechselndem Gehalt an Verunreinigungen keine eindeutige Analyse liefert. Der Komplex dürfte analog dem aus α -Methylstyrol gebaut sein. Das bei den Analysen gefundene C:H-Verhältnis entspricht dem des Kohlenwasserstoffes. Die Formel $(C_{10}H_{12} \cdot PdCl_2)_2$ für die braune Verbindung ist demnach mit der gleichen Zurückhaltung zu akzeptieren wie die des α -Methylstyrol-Komplexes.

Beim Versuch der Hydrolyse der braunen Komplexverbindung in siedender Essigsäure wurde aus dem Rückstand der gelbe Komplex des α,β -Dimethylstyrols isoliert. Die Analyse der aus Benzol leicht zu reinigenden Verbindung und die Molekulargewichtsbestimmung ergeben eine dem gelben α -Methylstyrol-Komplex analoge Zusammensetzung $(C_{10}H_{11}PdCl)_2$.

Das Vorhandensein von zwei Allylstellungen im Molekül ergibt zwei mögliche Formen des Komplexes, je nachdem die α - oder die β -CH₃-Gruppe das bindende Elektronenpaar zum Metall liefert.



Die Struktur (I) gleicht völlig der des α -Methylstyrol-Komplexes. Da sie wegen der Konjugation des Phenylkernes energieärmer ist als (II), vermuten wir, daß sie der Bindungsverteilung des Komplexes entspricht.

Die Zersetzungsreaktionen der beiden Komplexe ergaben leider wenig eindeutige Ergebnisse. Die Hydrolyse der braunen Verbindung ergab nur den gelben Komplex und α,β -Dimethylstyrol, aber keine Carbonylverbindung.

Die Hydrolyse des gelben Komplexes gelingt nur in alkalischem Medium und führt zum Ausgangsolefin zurück.

Die thermische Zersetzung beider Komplexe hat etwa das gleiche Ergebnis; sie liefert zu 18% d.Th. ein halogeniertes Produkt $C_{10}H_{11}Cl$, dessen Identifizierung aber nicht gelang. Nach dem Ergebnis der Gaschromatographie des Rohdestillates liegt ein Gemisch von mindestens sieben Substanzen vor.

Bei der "Durchreaktion" (anhaltendes Kochen mit $PdCl_2$) wurde neben dem gelben Komplex 19% d.Th. an 2-Phenyl-butanon-(3) (als Dinitrophenylhydrazon) isoliert;



Die geringe Ausbeute ist die Folge einer Gabelung des Reaktionsweges; die Oxydation an der substituierten Doppelbindung verläuft nur sehr langsam, während die Hauptmenge des Ausgangsmaterials in gelben Komplex, von dem aus kein Weg zur Carbonylverbindung führt, festgelegt bleibt⁶⁾. Eine dehydrierende Dimerisation wurde nicht beobachtet.

Auch die säurekatalysierte Dimerisation des α,β -Dimethylstyrols ist aus dem gleichen Grunde fast ganz verschwunden.

c) β -Methylstyrol

β -Methylstyrol gibt mit Palladiumchlorid bei Raumtemperatur ebenfalls eine braune pulvrige Komplexverbindung, die wegen ihrer Instabilität wiederum keine brauchbaren Analysenergebnisse liefert.

Das Vorhandensein eines Allylwasserstoffes befähigt auch dieses Olefin zur Bildung eines gelben Komplexes, der laut Analyse die erwartete Zusammensetzung $(C_9H_9PdCl)_2$ zeigt und mit dem Komplex des α -Methylstyrols isomer ist.

Als Hauptreaktion tritt bei diesem Olefin die Bildung der Carbonylverbindung in Erscheinung. Bei der Durchreaktion wurden 84.3% d.Th. Benzylmethylketon als Dinitrophenylhydrazon gefaßt. Dieses Ergebnis stimmt mit den Befunden von J. Kratzer gut überein, wonach an Doppelbindungen ohne Verzweigung die

Carbonylierung immer die rascheste Reaktion darstellt.

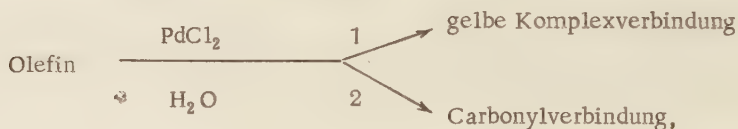
In Anbetracht der sehr raschen Oxydation bietet es keine Überraschung, daß weder die Dimerisation noch eine dehydrierende Dimerisation beobachtet wurde.

d) α -Methyl- β -phenylstyrol (Methylstilben)

Diese ebenfalls einen Allylwasserstoff enthaltende Verbindung gibt bei Umsetzung bei Raumtemperatur selbst bei 5tündigem Schütteln mit Palladiumchlorid in 50proz. Essigsäure keine braune Komplexverbindung. Die Ursache dafür dürfte in der Schwerlöslichkeit des diphenylierten Olefins in wasserhaltigem Medium zu suchen sein. Um auch in diesem Falle ein homogenes Reaktionsmilieu zu erhalten, versuchten wir α -Methyl- β -phenylstyrol mit Dinatriumtetrachloropalladat(II), Na_2PdCl_4 in absolutem Aceton umzusetzen. Trotz mehrtägigem Schütteln bei Raumtemperatur und anschließendem 3tündigem Erhitzen auf 40° konnte keine braune Komplexverbindung isoliert werden.

In 80proz. Ausbeute konnte dagegen der gelbe Komplex isoliert werden, wenn man in siedender 50proz. Essigsäure arbeitet. Die Verbindung $(\text{C}_{15}\text{H}_{13}\text{PdCl})_2$ zeigt eine außerordentliche Stabilität gegen saure und basische Reagenzien. Eine Carbonylverbindung wurde auch bei langem Kochen nicht gebildet, ebenso wie keine Dimerisationsprodukte isoliert werden konnten.

Dieser Befund bestätigt die oben aufgestellte Hypothese der Reaktionsab-
 lung



wobei der Weg 2 umso mehr beschränkt wird, je weniger die doppelt gebundenen C-Atome mit Substituenten besetzt sind.

Die zum Teil außerordentliche Stabilität der gelben Komplexe gegen siedende verd. Mineralsäuren bestätigt außerdem, daß in dem gewählten Reaktionsmedium die Bildung dieser Komplexe einen Endpunkt der Reaktion bedeutet. Trotzdem aus der folgenden Tabelle hervorgeht, daß die Ausbeuten an Carbonylverbindungen steigen mit sinkender Stabilität der Komplexe gegen Hydrolyse, führt kein Weg zur Carbonylverbindung über den gelben Komplex; diese Reaktion ist uns trotz vielfacher Versuche unter den verschiedensten Bedingungen nicht gelungen.

Die Bildungsgeschwindigkeit der gelben Komplexe ist in allen Fällen größenordnungsmäßig dieselbe. α - und β -Methylstyrol zeigen eine etwas raschere

Abscheidung des unlöslichen Komplexes, was aber auf eine bessere Löslichkeit der betreffenden Olefine zurückzuführen sein dürfte. Dagegen zeigen sich deutliche Abstufungen in der Beständigkeit gegen Wasser, Essigsäure, verd. Mineralsäuren und verd. Alkalien. So ist der Komplex des α -Methyl- β -phenylstyrols völlig stabil gegen alle genannten Reagenzien und selbst 3stündige Einwirkung von siedender 2n Natronlauge führt nicht zu Zersetzung. Der α -Methylstyrol-Komplex ist zwar gegen heiße verd. Mineralsäuren völlig stabil, wird aber in heißer 2n Natronlauge rasch unter Palladiumabscheidung zersetzt. Eine gewisse Instabilität gegen verd. Essigsäure läßt sich beim α , β -Dimethylstyrol-Komplex bereits feststellen, während beim β -Methylstyrol-Komplex schon längere Einwirkung von siedendem Wasser zur Zersetzung genügt.

Tabelle 1

Ausbeute an gelbem Komplex und Carbonylverbindung bei Umsetzung von verschiedenen Styrolderivaten mit PdCl_2 in siedender 50proz. Essigsäure. Die Reihenfolge gibt die abnehmende Stabilität der Komplexe bei der hydrolytischen Zersetzung wieder.

Olefin	gelber Komplex %	Carbonylverbindung %
α -Methyl- β -phenylstyrol	80.3	-
α -Methylstyrol	61.2	(8.8) +)
α , β -Dimethylstyrol	30.8	19.0
β -Methylstyrol	14.9	84.3

+) Hier handelt es sich um die durch Aboxydation der $=\text{CH}_2$ -Gruppe entstandene Carbonylverbindung.

III) Nicht komplexbildende Styrolderivate

a) α -Phenylstyrol (1.1-Diphenyläthylen)

Die Umsetzung des α -Phenylstyrols mit Palladiumchlorid in der Kälte führt nicht zu der erwarteten braunen Komplexverbindung. Es ist anzunehmen, daß die Schwerlöslichkeit des diphenylierten Äthylens in wässrigem Medium die Ursache hierfür ist. In der Siedehitze läßt sich an der langsamen Palladiumausscheidung eine Reaktion feststellen.

Nach unseren bisherigen Ergebnissen mußten wir erwarten, daß

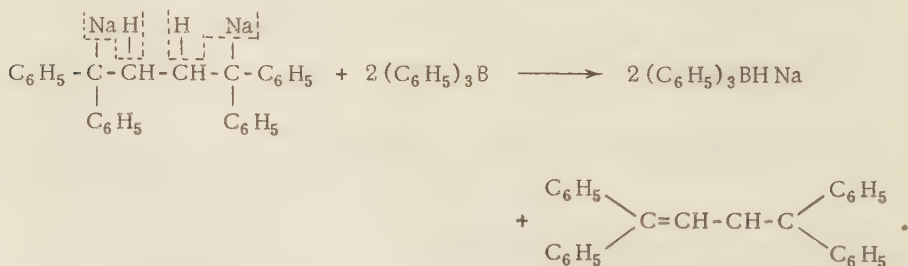
1. ein gelber Komplex nicht entsteht weil kein Allylwasserstoff vorhanden ist,
2. 1.1.4.4-Tetraphenylbutadien als Produkt der dehydrierenden Dimerisation auftritt wie beim α -Methylstyrol,
3. die Methylengruppe aboxydiert wird unter Bildung von Benzophenon analog dem α -Methylstyrol.

Die Experimente haben diese Erwartungen vollauf bestätigt. Die Ausbeuten sind, da es sich bei 2. und 3. um Ausweichreaktionen handelt, vergleichsweise niedrig, wie Tabelle 2 zeigt.

Der Übergang von 1.1-Diphenyläthylen in 1.1.4.4-Tetraphenylbutadien wurde bereits mit Hilfe von Natrium und Triphenylbor verwirklicht. Natrium vermag unter Dimerisation des Olefins sich zu addieren unter Bildung von 1.1.4.4-Tetraphenyl-1.4-dinatrium-butan ²³⁾



aus dem mit Hilfe von Triphenylbor Natriumhydrid abgespalten werden kann, so daß das Butadienderivat entsteht ^{24 25)}



Da wir bei unserer Reaktion ein Zwischenprodukt nicht fassen konnten, läßt sich vorläufig ein Beweis für einen analogen Mechanismus nicht führen. Eine solche Analogie erscheint uns jedoch möglich wenn man bedenkt, daß Pd-C-Bindungen sich auch in wässrigem Milieu bilden können und daß die Rolle des Triphenylbors, nämlich Aufnahme des bei der Dehydrierung frei werdenden Elektronenpaares vom Palladium übernommen werden kann, das dabei zum Metall reduziert wird.

Tabelle 2

Ausbeuten an Benzophenon und 1.1.4.4-Tetraphenylbutadien aus 1.1-Diphenyläthylen und PdCl_2 (Molverhältnis 1 : 1) in siedender 50proz. Essigsäure (berechnet nach Abzug des wiedergewonnenen Ausgangsmaterials).

Zeit	Benzophenon	Tetraphenylbutadien
2 Std.	5.6%	16.8%
30 Std.	16.4%	33.3%

b) β -Phenylstyrol (Stilben)

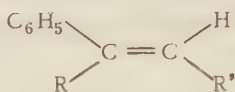
Die Umsetzung von β -Phenylstyrol unter analogen Bedingungen bestätigt unsere bisherigen Ergebnisse. Eine braune Komplexverbindung war weder aus der wässrig-essigsauren Lösung noch aus der Lösung von Na_2PdCl_4 in absolutem Aceton zu erhalten. Die Ursache hierfür dürfte einerseits in der Unlöslichkeit des β -Phenylstyrols in wässrigem Medium, andererseits in der reaktionshemmenden Wirkung eines Cl^- -Überschusses ³⁾ zu suchen sein, nachdem J. Kratzer ⁶⁾ nachgewiesen hat, daß die Bildung des braunen Komplexes eine Gleichgewichtsreaktion darstellt, die im Falle von Na_2PdCl_4 als Reaktionspartner folgendermaßen zu formulieren ist:



Die Umsetzung in siedender 50proz. Essigsäure führte allein zu Desoxybenzoin, von dem nach 12 Stunden 92.5% d.Th. erhalten wurden. Wie erwartet, wurde eine gelbe Komplexverbindung nicht gefunden; auch die dehydrierende Dimerisation zum Butadienderivat blieb aus.

ZUSAMMENFASSUNG

Die Umsetzung von Styrolderivaten der allgemeinen Formel:



mit Palladiumchlorid in 50proz. Essigsäure führt, wenn man die unspezifische, durch Säure katalysierte Dimerisation außer Acht läßt, zu folgenden Ergebnissen:

Tabelle 3

Nr.	Olefin	brauner Komplex	gelber Komplex	Stabilität ¹⁾ der gelben Komplex- Verbindung	Carbonyl- Verbindung	dehydriertes Dimerisations- produkt
1	$\text{C}_6\text{H}_5 - \text{CH}=\text{CH}_2$	-	-		$\text{C}_6\text{H}_5 - \text{C}(=\text{O}) - \text{CH}_3$	-
2	$\text{C}_6\text{H}_5 - \underset{\text{CH}_3}{\text{C}}=\text{CH}_2$	+	+	++	$\text{C}_6\text{H}_5 - \underset{\text{O}}{\text{C}} - \text{CH}_3$	$\begin{array}{cc} \text{C}_6\text{H}_5 & \text{C}_6\text{H}_5 \\ & \\ \text{C}=\text{CH}-\text{CH}=\text{C} \\ & \\ \text{CH}_3 & \text{CH}_3 \end{array}$
3	$\text{C}_6\text{H}_5 - \text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_3$	+	+	+	$\text{C}_6\text{H}_5 - \text{CH}_2 - \underset{\text{O}}{\text{C}} - \text{CH}_3$	-
4	$\text{C}_6\text{H}_5 - \underset{\text{CH}_3}{\text{C}}=\text{CH}-\text{CH}_3$	+	+	+	$\text{C}_6\text{H}_5 - \underset{\text{CH}_3}{\text{CH}} - \underset{\text{O}}{\text{C}} - \text{CH}_3$	-
5	$\begin{array}{c} \text{C}_6\text{H}_5 \\ \quad \backslash \\ \text{C}=\text{CH}_2 \\ \quad / \\ \text{C}_6\text{H}_5 \end{array}$	-	-		$\text{C}_6\text{H}_5 - \underset{\text{O}}{\text{C}} - \text{C}_6\text{H}_5$	$\begin{array}{cc} \text{C}_6\text{H}_5 & \text{C}_6\text{H}_5 \\ & \\ \text{C}=\text{CH}-\text{CH}=\text{C} \\ & \\ \text{C}_6\text{H}_5 & \text{C}_6\text{H}_5 \end{array}$
6	$\text{C}_6\text{H}_5 - \text{CH}=\text{CH}-\text{C}_6\text{H}_5$	-	-		$\text{C}_6\text{H}_5 - \text{CH}_2 - \underset{\text{O}}{\text{C}} - \text{C}_6\text{H}_5$	-
7	$\text{C}_6\text{H}_5 - \underset{\text{CH}_3}{\text{C}}=\text{CH}-\text{C}_6\text{H}_5$	-	+	+++	-	-

¹⁾ Stabilität gegen hydrolytische Agenzien:

+ gering ++ mässig +++ groß

Demnach treten folgende Reaktionsmöglichkeiten auf:

1. Bildung eines braunen Komplexes $(\text{Olefin} \cdot \text{PdCl}_2)_2$. Die Zusammenhänge zwischen der Konstitution der Olefine und den Isolierungsmöglichkeiten der braunen Komplexe sind unklar. Außer ihrer Unbeständigkeit scheinen auch die Löslichkeitsverhältnisse einen Einfluß auszuüben. Es steht aber fest, daß sich braune Komplexe nur isolieren lassen, wenn die normale "Carbonylierungsreaktion" sehr langsam oder gar nicht stattfindet.

2. Bildung eines gelben Komplexes $[(\text{Olefin} - \text{H})\text{PdCl}]_2$ ist nur möglich, wenn die Carbonylierungsreaktion langsam oder gar nicht abläuft und wenn Allylwasserstoff vorhanden ist.

3. Die Carbonylierungsreaktion zu Ketonen ist nur möglich, wenn $\text{R} = \text{H}$, d.h. wenn jedes der beiden doppelt gebundenen C-Atome nur einen Substituenten trägt (Nr. 1, 3, 6 der Tabelle 3). Eine gewisse Ausnahme bildet Nr. 4, wo trotz der zweifachen Substitution am α -C-Atom in geringem Maße die Carbonylierung stattfindet. Dieses Beispiel zeigt, daß der Ablauf der verschiedenen Reaktionen nicht streng konstitutionsspezifisch ist, sondern daß es sich immer um Konkurrenzreaktionen handelt.

4. Eine "Carbonylierung" durch Aboxydation einer Methylengruppe findet statt für $\text{R} = \text{CH}_3$ oder C_6H_5 , $\text{R}' = \text{H}$ (Nr. 2, 5)

5. In diesen beiden Fällen ist auch eine weitere Ausweichreaktion möglich, nämlich die dehydrierende Dimerisation zu tetrasubstituierten Butadienderivaten.

EXPERIMENTELLER TEIL

Styrol

Umsetzung mit PdCl_2 bei 60° : Acetophenon ³⁾

1.86 g PdCl_2 (10.5 mmol), gelöst in 100 ccm 50proz. Essigsäure, werden zum Sieden erhitzt und 0.49 g Styrol (9.0 mmol), gelöst in 3 ccm Essigsäure, tropfenweise zugefügt. Nach 3.5 Std. Umsetzungszeit läßt man abkühlen und filtriert vom ausgeschiedenen Palladium ab, wäscht mehrmals mit Eisessig nach und saugt trocken. Es wurden 0.515 g Palladium gewonnen.

Das Filtrat wird mit Chloroform extrahiert, die Chloroformlösung mit Wasser entsäuert und 2 Std. über Natriumsulfat getrocknet.

Nach Entfernen des Lösungsmittels nimmt man den Rückstand des Chloroformextraktes mit Alkohol auf und fällt mit 2.4-Dinitrophenylhydrazin. Man erhält 1.43 g Acetophenon-dinitrophenylhydrazon (Schmp. 243°), entsprechend 0.57 g Acetophenon (52.5% d.Th.).

α -Methylstyrol ²⁶⁾

1) Umsetzung mit Palladiumchlorid in 50proz. Essigsäure bei Raumtemperatur: Brauner Komplex

3.4 g PdCl_2 (19.2 mmol), gelöst in 300 ccm 50proz. Essigsäure, werden unter heftigem Rühren mit 2.27 g α -Methylstyrol (19.2 mmol) versetzt. Nach 15 Min. filtriert man von der ausgeschiedenen braunen pulvrigen Verbindung ab, wäscht mit Wasser Alkohol und trocknet. Ausbeute 39.4% d.Th.

Die Verbindung konnte wegen ihrer völligen Unlöslichkeit in organischen Lösungsmitteln nicht gereinigt werden. Sie zersetzt sich beim Erhitzen unter Abscheidung von Palladium. Zers.-Punkt $205-212^\circ$.

4.621 mg Substanz,	4.82 mg CO_2 , 1.08 mg H_2O
$(\text{C}_9\text{H}_{10} \cdot \text{PdCl}_2)_2$ (591.4)	Ber. C 36.54 H 3.36 Pd 36.1
	Gef. C 28.49 H 2.61 Pd 51.4

Nach Abzug des überschüssigen Palladiums von der Einwaage:

Gef. C 33.64 H 3.08

Aus den Analysenergebnissen konnte geschlossen werden, daß die Komplexverbindung sowohl Palladium wie Palladiumchlorid als Verunreinigung enthält.

Das in der Verbindung eingeschlossene Palladiumchlorid kann durch deren Zersetzung in 50proz. Essigsäure bestimmt werden. Dabei geht das Palladiumchlorid in die essigsäure Lösung und kann mit Hydrazinhydrat gefällt werden. Die festgestellte Menge Palladium wechselte zwischen 4.0 und 6.5%. Berechnungen unter Verwendung obiger Analysenergebnisse zeigen, daß die Gesamtverunreinigung etwa bei 35% des Gewichtes liegt.

2) Zersetzungsreaktionen der braunen Komplexverbindung

a) Thermisch:

Die Substanz wird in einem kleinen Kölbchen, verbunden mit einer Mikrodestillationsapparatur, im Wasserstrahlvakuum bei etwa 300° Badtemperatur zersetzt. Es destilliert bei 50-110°/16 Torr eine farblose Flüssigkeit über, die nach nochmaliger Destillation i.V. gaschromatographisch untersucht wurde. Das Chromatogramm ergab, daß ein Gemisch von 11% α -Methylstyrol und 89% α -Chlor-methylstyrol vorliegt (Identifizierung siehe später). Die Ausbeute an flüssiger Substanz betrug 32.2% der Einwaage.

b) Hydrolytisch

Die Zersetzung in 2n Natronlauge bei Siedehitze ergab ein undestillierbares zähes Öl, das nicht weiter untersucht wurde.

3) Umsetzung mit Palladiumchlorid in 50proz. Essigsäure in der Wärme: Gelber Komplex, Acetophenon und Dimerisationsprodukt

a) Die aus 4.42 g PdCl_2 (25 mMol) in 200 ccm 50proz. Essigsäure hergestellte Lösung wird auf 105° gebracht, dann werden 10.1 g (85 mMol) α -Methylstyrol, in 30 ccm Eisessig gelöst, langsam in die stark gerührte Lösung getropft. Nach 7 Std. unterbricht man die Reaktion, filtriert das abgeschiedene Produkt ab und wäscht mehrmals mit wenig Eisessig.

Diese Substanz wird im Soxhlet mit Chloroform oder Methylenchlorid extrahiert und so vom ausgeschiedenen Palladium getrennt. Die gelbbraune Chloroformlösung der gelben Komplexverbindung muß, wenn nötig, entsäuert werden und wird dann über Natriumsulfat 2 Std. getrocknet. I.V., bei 30-40° Wasserbadtemperatur, entfernt man das Lösungsmittel und gibt zum Rückstand Petroläther (Sdp. 40-60°). Es kristallisiert die gelbe Komplexverbindung aus, die aus Benzol umkristallisiert werden kann. Ausbeute: 2.41 g. Zers.-Punkt: 220-230° unter Abscheidung von Palladium.

Die Verbindung ist leicht löslich in Halogenkohlenwasserstoffen. Aus Benzol kristallisieren gelbe Nadeln. Gegen heiße verdünnte Mineralsäuren ist der

Komplex stabil, nicht aber gegen heiße verdünnte Alkalien. Es tritt hier rasche Zersetzung unter Abscheidung von Palladium ein.

3.432 mg Substanz 1.13 mg H₂O, 5.27 mg CO₂, 1.406 mg Asche

(C ₉ H ₉ PdCl) ₂ (518.6)	Ber.	C	41.68	H	3.49	Pd	41.1
	Gef.	C	41.92	H	3.69	Pd	40.8

Molekulargewicht (nach Beckmann):

0.1155 g Substanz, gelöst in 99.79 g Bromoform, ergeben eine Schmelzpunktsdepression von 0.325°.

Mol.-Gew._{gef.} 512.9.

Die in der wässrig-essigsauren Lösung des Filtrates verbliebene organische Substanz wird durch Extraktion mit Chloroform gewonnen. Bei dieser Operation wird eine große Menge Essigsäure mit extrahiert, die durch mehrmaliges Ausschütteln mit Wasser entfernt werden muß. Die nunmehr essigsäurefreie, 2 Std. über Natriumsulfat getrocknete Chloroformlösung wird i.V. bei 30-40° Wasserbadtemperatur vom Lösungsmittel befreit und der Rückstand sorgfältig i.V. über eine Kolonne fraktioniert.

Die Fraktion I, 2.39 g (Sdp. 75-92°/16 Torr) ist ein Gemisch von α-Methylstyrol und Acetophenon. Zur Bestimmung des Acetophenons verdünnt man das Destillat mit 10 ccm Alkohol und versetzt mit einer Lösung von 2,4-Dinitrophenylhydrazin in Alkohol/Schwefelsäure²⁷⁾. Nach kurzer Zeit fällt das Hydrazon kristallin aus und kann nach zweistündigem Stehen im Kühlschrank abfiltriert, getrocknet und gewogen werden. Die Umkristallisation gelingt aus einem Benzol/Petroläther-Gemisch. Das gereinigte DNP-Hydrazon schmilzt bei 243-244° und zeigt mit dem des Acetophenons keine Schmelzpunktsdepression.

Das im Filtrat der Acetophenonfällung verbliebene α-Methylstyrol konnte nach sorgfältiger Aufarbeitung (Abtrennung des DNP-Hydrazins, Ausschütteln des α-Methylstyrols aus der wässrigen Phase und Destillation) gewonnen werden. 2.23 g α-Methylstyrol (22.1%).

Die Fraktion II (Sdp. 175-177°/16 Torr) zeigt keine Carbonylreaktion. Sie besteht aus 2-Methyl-2,4-diphenyl-penten-(3)¹⁹⁾. Es wurden davon 5.9 g (58.5%) erhalten.

4.123 mg Substanz, 3.13 mg H₂O, 13.76 mg CO₂

C ₁₈ H ₂₀ (236.3)	Ber.	C	91.47	H	8.53
	Gef.	C	91.08	H	8.49

Die Substanz reduziert KMnO₄ und addiert Brom, das UV-Spektrum zeigt eine zum Phenylkern konjugierte Doppelbindung. Die Konstitution wurde durch Ozonspaltung gesichert.

Tabelle 4

Vergleich der UV-Spektren zur Identifizierung des Dimerisationsproduktes aus α -Methylstyrol

Substanz	1. Maximum		2. Maximum	
	$\lambda_{\max}$	$\lg \epsilon$	$\lambda_{\max}$	$\lg \epsilon$
Dimerisat	210	4.30	245	3.97
α -Methylstyrol	210	4.13	244	4.00
2-Phenyl-buten-(2)	210	4.11	244	3.99

Ausbeuten:

2.41 g gelbe Komplexverbindung des α -Methylstyrols
 = 10.8% d.Th., bzg. auf 10.1 g α -Methylstyrol
 = 13.9% d.Th., bzg. auf 7.87 g α -Methylstyrol

0.126 g Acetophenon (0.405 g DNP-Hydrazon)
 = 1.2 % d.Th., bzg. auf 10.1 g α -Methylstyrol
 = 1.6 % d.Th., bzg. auf 7.87 g α -Methylstyrol

5.9 g 2-Methyl-2.4-diphenyl-penten-(3)
 = 58.5% d.Th.

b) 2.88 g PdCl_2 (16.2 mMol), gelöst in 200 ccm 50proz. Essigsäure, werden 1 Std. bei Siedehitze unter Rückfluß mit 1.92 g α -Methylstyrol (16.2 mMol), gelöst in 5 ccm Eisessig, umgesetzt. Die α -Methylstyrollösung wird langsam zu der siedenden Palladiumchloridlösung gegeben.

Die dem Versuch a) analoge Aufarbeitung ergab folgende Ausbeuten:

0.229 g α -Methylstyrol wurden wiedergewonnen (11.9%)

1.413 g gelber α -Methylstyrol-Komplex
 = 33.6% d.Th., bzg. auf 1.92 g α -Methylstyrol
 = 39.7% d.Th., bzg. auf 1.69 g α -Methylstyrol

0.041 g Acetophenon, gefällt als DNP-Hydrazon (0.103 g)
 = 2.1% d.Th., bzg. auf 1.92 g α -Methylstyrol
 = 2.4% d.Th., bzg. auf 1.69 g α -Methylstyrol

Ein Dimerisationsprodukt konnte nicht isoliert werden.

c) 2.7 g PdCl_2 (15.2 mmol), gelöst in 300 ccm 50proz. Essigsäure, werden 1 Std. bei Siedehitze unter Rückfluß mit 0.9 g α -Methylstyrol (7.6 mmol) umgesetzt.

Die Aufarbeitung ergab folgende Ausbeuten:

1.21 g gelber α -Methylstyrol-Komplex
= 61.2% d.Th.

0.08 g Acetophenon, gefällt als DNP-Hydrazon (0.203 g)
= 8.8% d.Th.

Ein Dimerisationsprodukt konnte nicht erhalten werden.

4) Umsetzung mit Palladiumchlorid in Gegenwart von Natriumacetat

17.7 g PdCl_2 (100 mmol) und 49.2 g Natriumacetat (600 mmol) werden in 200 ccm 50proz. Essigsäure gelöst und mit 23.6 g α -Methylstyrol (200 mmol) 3 Std. bei 105° unter starkem Rühren umgesetzt. Die Aufarbeitung erfolgt wie üblich.

Ausbeuten:

8.61 g nicht umgesetztes α -Methylstyrol (36.5%)

7.1 g 2-Methyl-2,4-diphenyl-penten-(3) (30.1%)

7.4 g gelber α -Methylstyrol-Komplex
= 14.3% d.Th., bezg. auf 23.6 g α -Methylstyrol
= 22.5% d.Th., bezg. auf 15.0 g α -Methylstyrol

0.69 g Acetophenon, gefällt als DNP-Hydrazon (1.73 g)
= 2.9% d.Th., bezg. auf 23.6 g α -Methylstyrol
= 4.5% d.Th., bezg. auf 15.0 g α -Methylstyrol

2.4 g 2,5-Diphenyl-hexadien-(2,4)
= 10.2% d.Th., bezg. auf 23.6 g α -Methylstyrol
= 16.1% d.Th., bezg. auf 15.0 g α -Methylstyrol

Das 2,5-Diphenylhexadien-(2,4) wird aus dem Chloroformextrakt durch fraktionierte Destillation abgetrennt.

Sdp. 147-157°/3 Torr. Das Destillat erstarrt und kann aus Alkohol umkristallisiert werden. Es ergeben sich farblose Prismen; Schmp. 135-136°²²).

2.920 mg Substanz,

2.10 mg H_2O , 9.87 mg CO_2

$\text{C}_{18}\text{H}_{18}$ (234.3)

Ber. C 92.26 H 7.74

Gef. C 92.24 H 8.05

5) Zersetzungsreaktionen der gelben Komplexverbindung

a) Hydrolytisch

Die Zersetzung wird in 2n Natronlauge in 30 Min. bei Siedehitze vorgenommen. Es scheidet sich Palladium ab, das heiß abfiltriert wird. Nach Abkühlung wird die ausgeschiedene organische Substanz in Äther aufgenommen, die ätherische Lösung über Calciumchlorid getrocknet und nach Entfernen des Lösungsmittels fraktioniert. Die Destillation ergibt 0.5 g, d.s. 25% des Gewichtes, einheitliches α -Methylstyrol. Identifizierung durch Siedepunkt, Gaschromatogramm und IR-Spektrum. Eine Carbonylverbindung konnte nicht nachgewiesen werden.

Zur Prüfung des Palladiumniederschlags auf Reinheit (Abwesenheit von Palladiumoxyd) wird er kurz auf schwache Rotglut erhitzt, um alle aus etwa nicht umgesetzter Komplexverbindung stammende organische Substanz zu zerstören, sodann vorsichtig in Königswasser gelöst. Nach zweimaligem Abrauchen mit konz. Salzsäure löst man das Palladiumchlorid in verd. Salzsäure und fäilt in der Hitze durch Reduktion mit Hydrazinhydrat. Das anfallende Palladium wird im Filtertiegel gesammelt und 2 Std. bei 120° getrocknet.

0.741 g eingesetzter Reaktionsrückstand ergaben

0.733 g gefälltes Palladium.

Der bei der Zersetzung anfallende schwarze Rückstand ist somit metallisches Palladium.

b) Thermisch

14.84 g α -Methylstyrol-Komplex ergeben bei der Zersetzung im Vakuum (16-18 Torr) bei etwa 300° Badtemperatur 5.75 g flüssige Substanz und 7.61 g schwarzen Rückstand.

Die Fraktionierung des Destillates lieferte 0.59 g (Sdp. 61-63.5°/18 Torr), d.s. 10.3% des Gewichtes, einer halogenfreien Substanz, die sich gaschromatographisch sowie durch IR-Spektrum als α -Methylstyrol identifizieren ließ. Die zweite Fraktion, 4.48 g (Sdp. 100-103°/18 Torr), d.s. 78% des Gewichtes, erwies sich als α -Chlormethylstyrol.

Die Auswertung des Gaschromatogrammes des erhaltenen Substanzgemisches ergab übereinstimmend mit dem Ergebnis der Destillation 13.5% α -Methylstyrol und 86.5% α -Chlormethylstyrol.

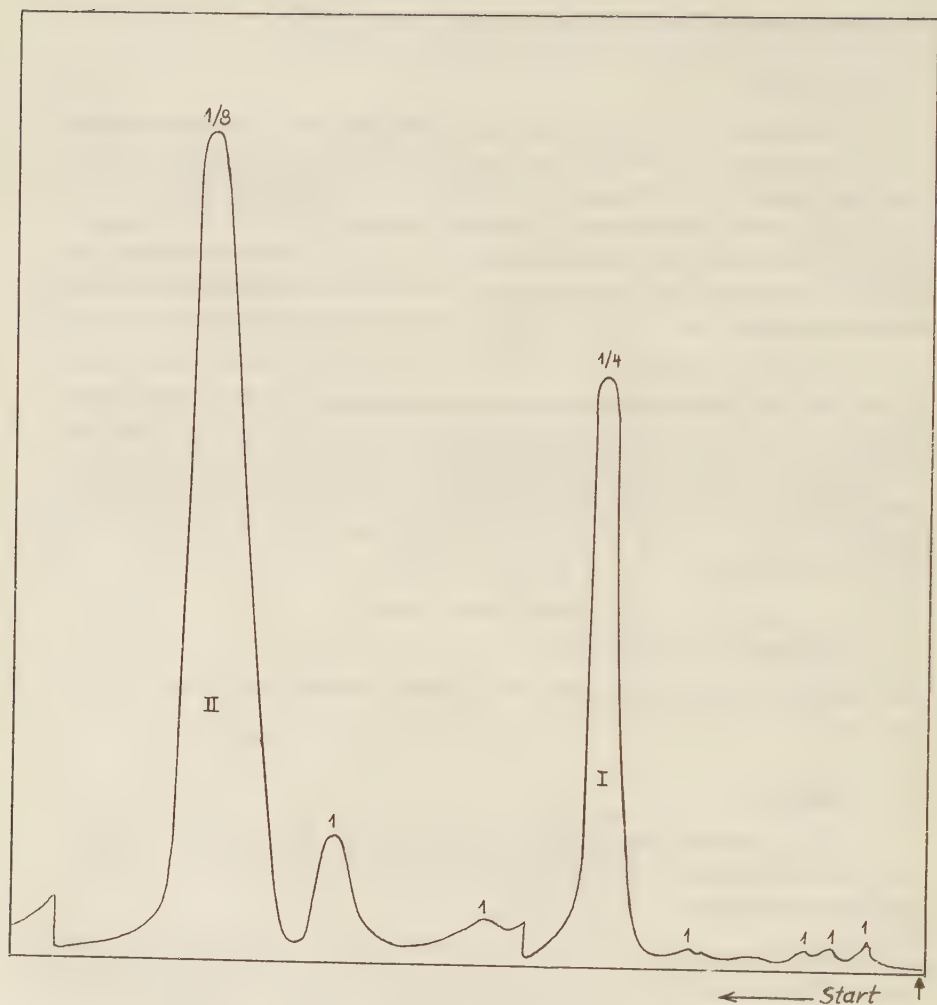


Abb. 3 Gaschromatogramm der aufgenommenen Spaltprodukte
aus der thermischen Zersetzung des gelben Komplexes
aus α -Methylstyrol

- I. α -Methylstyrol (Empfindlichkeit $\frac{1}{4}$)
- II. α -Chlormethylstyrol (Empfindlichkeit $\frac{1}{8}$)

Die Aufnahme des Chromatogrammes erfolgte mit einem Gerät der Firma
Perkin-Elmer-Co.

Aufnahmedaten:	Säule	C 053	Papier Vorschub	750 mm/h
	Temperatur	200°C	Menge	0.01 ml
	Trärgas	He	Empfindlichkeit	$\frac{1}{8}$
	Det.-Spann.	6.9 Volt		

c) Überführung von α -Chlormethylstyrol in den 3.5-Dinitrobenzoesäureester des α -Hydroxymethylstyrols²⁸⁾

Als Fällungsreagens wird das Silbersalz der 3.5-Dinitrobenzoesäure verwendet. Da das Salz in Benzolkohlenwasserstoffen völlig unlöslich ist, wurde die Umsetzung in absolutem Alkohol vorgenommen. Das fein zerriebene Silberdinitrobenzoat wird 20 Std. unter Rückfluss mit α -Chlormethylstyrol im Dunkeln umgesetzt. Nach Beendigung der Reaktion entfernt man das Lösungsmittel und trennt durch Extraktion des Rückstandes mit Äther den gebildeten Ester vom nicht umgesetzten Silberdinitrobenzoat sowie vom abgeschiedenen Silberchlorid ab. Nach Trocknen der ätherischen Lösung über Calciumchlorid und Entfernen des Äthers bleibt ein rötlich gefärbtes Öl, das mit wenig Alkohol unter Reiben zur Kristallisation gebracht wird. Die Ausbeute betrug 21.3% d.Th. Die Umkristallisation aus 70proz. Alkohol ergibt farblose Nadeln vom Schmp. 117°.

3.140 mg Substanz	1.089 mg H ₂ O,	6.720 mg CO ₂
C ₁₆ H ₁₂ N ₂ O ₆ (328.3)	Ber. C 58.54	H 3.68
	Gef. C 58.40	H 3.88

6) Ozonisation von 2-Methyl-2.4-diphenyl-penten-(3)

9.61 g der Fraktion II werden einer Ozonisation mit anschließender oxydierender Spaltung mit Chromsäure unterworfen^{29,30)}. Die Sättigung mit Ozon erfolgt in mit wenig Wasser versetztem Eisessig bei 0-5°. Nach der bei 50° (12 Stunden) erfolgten oxydativen Spaltung des gebildeten Ozonides mit in Eisessig gelöster Chromsäure (11.0 g CrO₃) verdünnt man mit Wasser und trennt die gebildete Dimethyl-phenyl-essigsäure sowie das Acetophenon auf die übliche Weise ab. Es wurden 5.4 g Dimethyl-phenyl-essigsäure (81.1 % d.Th.) erhalten. Die Umkristallisation aus Wasser führt zu farblosen Nadeln vom Schmp. 75-76°.

3.414 mg Substanz,	2.26 mg H ₂ O,	9.14 mg CO ₂
C ₁₀ H ₁₂ O ₂ (164.2)	Ber. C 73.15	H 7.36
	Gef. C 73.06	H 7.41

7) Versuche zur Dimerisation von α -Methylstyrol in 50proz. Essigsäure in Gegenwart von Salzsäure

Versuch I. 23g α -Methylstyrol (195 mMol) werden in 300 ccm mit 2.05g HCl

(5.7 ccm 36proz. Salzsäure = 56 mMol) versetzter 50proz. Essigsäure 3 Std. unter Rückfluß zum Sieden erhitzt. Die Aufarbeitung ergab:

25.6% (5.9 g) α -Methylstyrol, Sdp. 61-64°/17 Torr
 56.0% (13.38 g) 2-Methyl-2.4-diphenyl-penten-(3) ¹⁹⁾
 Sdp. 173-176°/16-17 Torr.

Versuch II. Der Ansatz wird analog Versuch I durchgeführt unter Zugabe von 57 mMol Natriumacetat. Die Ausbeute an Dimerem fällt auf 24.8%.

Versuch III. Bei Zugabe von 170 mMol Natriumacetat konnte unter denselben Versuchsbedingungen kein Dimerisationsprodukt erhalten werden. Das eingesetzte α -Methylstyrol wurde quantitativ zurückgewonnen.

α , β -Dimethylstyrol ²⁶⁾

1) Umsetzung mit Palladiumchlorid bei Raumtemperatur: Brauner Komplex (C₁₀H₁₂ • PdCl₂)₂

1.0 g PdCl₂ (5.5 mMol), gelöst in 100 ccm 50proz. Essigsäure, werden mit 0.75 g α , β -Dimethylstyrol (5.5 mMol) versetzt und 15 Min. intensiv gerührt. Der ausgeschiedene Niederschlag wird abfiltriert, mit Alkohol gewaschen und getrocknet. Es fällt ein braunes Pulver an, das beim Erhitzen Palladium abscheidet. Zers.-Punkt: 120-125°.

Ausbeute: 0.63 g brauner Komplex (21.9% d.Th.)

Eine Analyse der Komplexverbindung sagt wenig aus, da außer eingeschlossenem Palladiumchlorid bereits Palladium infolge beginnender Zersetzung enthalten ist.

4.112 mg Substanz,	1.07 mg H ₂ O,	4.0 mg CO ₂ ,	2.28 mg Asche
4.110 mg Substanz,	0.96 mg H ₂ O,	3.835 mg CO ₂ ,	4.55 mg Asche
(C ₁₀ H ₁₂ •PdCl ₂) ₂ (619.6)	Ber. C 38.85	H 3.89	Pd 34.42
	Gef. C 26.55	H 2.91	Pd 55.4
	Gef. C 25.46	H 2.61	Pd 62.0

Nach Abzug des überschüssigen Palladiums:

Gef. C	33.55	H	3.68
Gef. C	34.64	H	3.55

2) Zersetzungsreaktionen der braunen Komplexverbindung

a) Hydrolytisch

Die hydrolytische Zersetzung der braunen Komplexverbindung in 2n Natronlauge in der Siedehitze ergab ein nicht destillierbares zähes Öl, das nicht weiter untersucht wurde.

b) Thermisch

Die bei 200-250° Badtemperatur im Vakuum vorgenommene thermische Zersetzung ergab etwa 5 Gew.-Proz. eines halogenhaltigen Gemisches. Der Rest war ein nicht destillierbares harziges Produkt, das nicht weiter untersucht wurde. Die gaschromatographische Analyse des halogenhaltigen Gemisches zeigte die Anwesenheit von mindestens sieben Stoffen in etwa gleichen Mengen.

3) Überführung der braunen in die gelbe Komplexverbindung

1,27 g der braunen Komplexverbindung behandelt man 2 Std. mit siedendem Wasser. Zur besseren Benetzung des in Wasser völlig unlöslichen Pulvers kann etwas Alkohol zugegeben werden. Nach dem Abkühlen wird der palladiumhaltige Rückstand abfiltriert und mit Methylenchlorid extrahiert. Aus der Methylenchloridlösung können 0,4 g gelbe Komplexverbindung isoliert werden (35,7% d.Th.). Die Umkristallisation aus Eisessig ergibt gelb gefärbte Nadeln. Zers.-Punkt: 170-175° unter Palladiumabscheidung.

3.663 mg Substanz,	1.320 mg H ₂ O,	5.892 mg CO ₂ ,	1.4 mg Asche
(C ₁₀ H ₁₁ PdCl ₂) ₂ (546,6)	Ber. C 43,94	H 4,05	Pd 39,04
	Gef. C 43,90	H 4,03	Pd 38,89

Molekulargewicht (nach Beckmann):

0,3133 g Substanz, gelöst in 25,925 g Benzol, ergeben eine Schmelzpunktsdepression von 0,115°.

Mol.-Gew._{gef.} 567,5

4) Umsetzung von α,β -Dimethylstyrol mit Palladiumchlorid bei 65°

7,44 g PdCl₂ (42 mMol), gelöst in 400 ccm 50proz. Essigsäure, werden unter heftigem Rühren auf 65° erhitzt und dazu langsam 5,65 g α,β -Dimethylstyrol (42 mMol), gelöst im dreifachen Volumen Eisessig, gegeben. Nach 3 Std. unterbricht man, läßt abkühlen und saugt vom Niederschlag ab. Der mehrmals mit wenig Eisessig gewaschene Rückstand wird wiederholt mit siedendem Chloroform behandelt, um die gebildete Komplexverbindung abzutrennen. Die so

gewonnene Lösung wird im Vakuum bei 30-40° Wassertemperatur vom Lösungsmittel befreit. Es bleibt ein hellbraun gefärbtes zähes Öl zurück. Nach Zugabe von wenig Äther und Reiben mit dem Glasstab erfolgt rasche Kristallisation zu einem gelben Kristallisat. Nach 5 Std. Stehen im Kühlschrank saugt man ab und wäscht mit Äther nach. Die Umkristallisation aus Eisessig ergibt gelbe Nadeln vom Zers.-Punkt 170-175° unter Palladiumabscheidung.

Die in der wässrigen Essigsäurelösung verbliebenen weiteren Reaktionsprodukte werden mit Chloroform extrahiert, dieses mit Wasser entsäuert, über Natriumsulfat getrocknet und anschließend das Lösungsmittel im Vakuum abdestilliert. Das dabei anfallende Öl unterwirft man im Vakuum einer fraktionierten Destillation. Der gesamte flüssige Anteil destilliert bei 80-96°/16 Torr über. Das Destillat löst man im 5fachen des Volumens Alkohol und fällt mit DNP-Hydrazin: 1.97 g 2-Phenyl-butanon-(3)-DNP-Hydrazon vom Schmp. 174-175°, entsprechend 0.89 g Keton.

3.579 mg Substanz ergeben bei 22°/713 Torr 0.557 ccm N₂

C₁₆H₁₆N₄O₄ (328.3)

Ber. N 17.06

Gef. N 16.81

Die Konstitution des dem DNP-Hydrazon zugrundeliegenden Ketons wurde durch Vergleich der UV-Absorption mit der des Benzyl-methyl-keton-DNP-hydrazons und des Acetophenon-DNP-hydrazons gesichert. Es legt keine Konjugation N=C-Phenyl vor.

Tabelle 5

DNP-Hydrazon aus:	1. Maximum		2. Maximum		3. Maximum	
	$\lambda_{\max}$	lg ϵ	$\lambda_{\max}$	lg ϵ	$\lambda_{\max}$	lg ϵ
2-Phenyl-butanon-(3)	210	4.11	230	4.05	359	4.19
Benzyl-methyl-keton	210	4.30	229	4.23	359	4.38
Acetophenon	210	4.28	221	4.32	372	4.43

Ausbeuten:

4.35 g gelber $\alpha\beta$ -Dimethylstyrol-Komplex

= 38.2% d.Th.

0.89 g 2-Phenyl-butanon(3) = 7.6% d.Th.

5) Umsetzung von α,β -Dimethylstyrol mit Palladiumchlorid bei 100°

Die Umsetzung erfolgte wie bei 65°, desgleichen die Aufarbeitung.

7.07 g PdCl_2 (40 mMol), gelöst in 400 ccm 50proz. Essigsäure, werden mit 5.37 g α,β -Dimethylstyrol (40 mMol) 1 Std. bei 100° unter lebhaftem Rühren umgesetzt.

Die Aufarbeitung ergab 1.27 g (23.7%) nicht umgesetztes α,β -Dimethylstyrol. Die Ausbeuten an Reaktionsprodukten sind die folgenden:

2.61 g gelber α,β -Dimethylstyrol-Komplex
 = 23.5% d.Th., bzg. auf 5.37 g α,β -Dimethylstyrol
 = 30.8% d.Th., bzg. auf 4.10 g α,β -Dimethylstyrol

0.87 g 2-Phenyl-butanon-(3), gefällt als DNP-Hydrazon (1.27 g)
 = 14.5% d.Th., bzg. auf 5.37 g α,β -Dimethylstyrol
 = 19.0% d.Th., bzg. auf 4.10 g α,β -Dimethylstyrol

0.4 g Dimerisationsprodukt
 = 7.5% d.Th.

Molekulargewicht (nach Beckmann) des Dimerisationsproduktes:

0.3177 g Substanz, gelöst in 26.40 g Benzol, ergeben eine Schmelzpunktsdepression von 0.265°.

Mol-Gew._{ber.} 254.4 (für 2,4-Diphenyl-3,4-dimethyl-hexen(2))

Mol-Gew._{gef.} 244

Die Identifizierung des bei der Umsetzung anfallenden Dimerisationsproduktes, 2,4-Diphenyl-3,4-dimethyl-hexen-(2), erfolgte durch Vergleich von UV-Spektren und IR-Aufnahmen.

Tabelle 6

Substanz	1. Maximum		2. Maximum	
	$\lambda_{\max}$	$\lg \epsilon$	$\lambda_{\max}$	$\lg \epsilon$
Dimeres aus Dimethylstyrol	210	4.34	242	4.14
α,β -Dimethylstyrol	210	4.11	244	3.99
Dimeres aus α -Methylstyrol	210	4.30	245	3.97
α -Methylstyrol	210	4.16	244	4.03

6) Umsetzung von α,β -Dimethylstyrol mit Palladiumchlorid bei Siedehitze in Gegenwart von Natriumacetat

17.76 g PdCl_2 (100 mMol), gelöst in 310 ccm 50proz. Essigsäure, werden nach Zugabe von 500 mMol Natriumacetat in der Siedehitze unter Rückfluß 3 Std. mit 13.2 g α,β -Dimethylstyrol (100 mMol) umgesetzt. Die Aufarbeitung in der üblichen Weise ergibt 1.65 g (12.5 %) nicht umgesetztes reines α,β -Dimethylstyrol sowie 3.88 g Dimerisationsprodukt (29.4 %) und 1.04 g 2-Phenyl-butanon-(3), gefällt als DNP-Hydrason (2.31 g), d.s. 7.0% d.Th., bzg. auf 13.2 g α,β -Dimethylstyrol, bzw. 8.1 % d.Th., bzg. auf 11.55 g α,β -Dimethylstyrol.

7) Zersetzungsreaktionen der gelben Komplexverbindung

a) Hydrolytisch

Die hydrolytische Zersetzung in 2n Natronlauge während 1 Std. in der Siedehitze ergab neben viel verharztem Produkt wenig α,β -Dimethylstyrol. Eine Carbonylverbindung war nicht nachzuweisen.

b) Thermisch

Die bei etwa 300-350° im Wasserstrahlvakuum vorgenommene thermische Zersetzung der Komplexverbindung ergibt wenig farbloses Destillat, das auf Grund des Gaschromatogrammes aus 7 Fraktionen etwa gleichen Anteils besteht. Es zeigt dieselbe Aufteilung wie bei der Zersetzung des entsprechenden braunen Komplexes.

Mit Hilfe einer C-H-Halogen-Analyse kann der Anteil an Halogenverbindung rechnerisch ermittelt werden.

4.536 mg Substanz, 17.55 mg CO_2 , 3.44 mg H_2O
18.86 mg Substanz verbrauchen 0.89 ccm 0.02n AgNO_3

Gef. C 87.54 H 8.49 Cl 3.35

Bezogen auf eine Monohalogenverbindung der Formel $\text{C}_{10}\text{H}_7\text{Cl}$ errechnet sich deren prozentualer Anteil zu 18%.

Es wurde versucht die Halogenverbindung über die ihr entsprechende Carbonylverbindung zu identifizieren. Mit feuchtem Silberoxyd wurde das Gemisch Kohlenwasserstoff/Halogenverbindung im Dunkeln zur Oxyverbindung umgesetzt. Nach Entfernen des nicht umgesetzten Silberoxyds, sowie des ausgeschiedenen Silberchlorids wird in Tetrachlorkohlenstoff aufgenommen und mit Mangandioxyd

zur Oxoverbindung oxydiert ^{31 32}). Die Fällung mit DNP-Hydrazin ergab ein Kristallinat, das trotz mehrfacher Umkristallisation keinen scharfen Schmelzpunkt (175-198°) zeigte. Eine Aussage über die Struktur der gebildeten Halogenverbindung kann nicht gemacht werden, da eine Trennung der erhaltenen DNP-Hydrazone nicht gelang.

β -Methylstyrol ^{33,34}

1) Umsetzung mit Palladiumchlorid in 50proz. Essigsäure bei Raumtemperatur: Braune Komplexverbindung

1.74 g PdCl₂ (9.8 mMol), gelöst in 100 ccm 50proz. Essigsäure, werden unter heftigem Schütteln oder Rühren mit 1.18 g (10 mMol) β -Methylstyrol 30 Min. bei Raumtemperatur umgesetzt. Man filtriert die ausgeschiedene pulverförmige braune Komplexverbindung ab, wäscht mit Alkohol und trocknet.

Ausbeute: 1.22 g (42.0% d.Th.)

Die Verbindung ist so wenig beständig und völlig unlöslich, daß eine Reinigung nicht möglich war und auf eine Analyse verzichtet werden mußte. Zers.-Punkt 78-85° unter Abscheidung von metallischem Palladium.

2) Umsetzung in der Siedehitze: Gelbe Komplexverbindung, Benzylmethylketon

6.64 g PdCl₂ (37.4 mMol), gelöst in 400 ccm 50proz. Essigsäure, werden bei Siedehitze unter Rückfluß 1 Std. mit 4.4 g β -Methylstyrol (37.4 mMol) umgesetzt. Nach Abtrennung des abgeschiedenen, mit Palladium verunreinigten Kristallinates läßt sich aus diesem eine gelbe Komplexverbindung mit Methylenchlorid herauslösen. Nach Entfernen des Lösungsmittels i.V. kristallisiert aus dem zurückbleibenden Öl in der Kälte der Komplex aus. Er ist aus Benzol/Petroläther umkristallisierbar und bildet gelbe Nadeln. Zers.-Punkt 195-200° unter Abscheidung von metallischem Palladium.

3.420 mg Substanz	1.09 mg H ₂ O,	5.288 mg CO ₂ ,	1.418 mg Asche
(C ₉ H ₉ PdCl) ₂ (518.6)	Ber. C 41.68	H 3.49	Pd 41.15
	Gef. C 42.19	H 3.57	Pd 41.04

Die auf übliche Weise vorgenommene Aufarbeitung des Filtrates ergab 1.03 g (23.4%) nicht umgesetztes β -Methylstyrol und Benzylmethylketon (Sdp. 98-100°/15 Torr). Der Mischschmelzpunkt des DNP-Hydrazons mit einem aus Benzylmethylketon hergestelltem Präparat zeigt keine Depression; Schmp. 151°.

Ausbeuten:

1.1 g gelber α -Methylstyrol-Komplex

= 11.4 % d.Th., bzg. auf 4.4 g β -Methylstyrol

= 14.9 % d.Th., bzg. auf 3.37 g β -Methylstyrol

3.23 g Benzylmethylketon, gefällt als DNP-Hydrazon (7.56 g)

= 64.6 % d.Th., bzg. auf 4.4 g β -Methylstyrol

= 84.3 % d.Th., bzg. auf 3.37 g β -Methylstyrol

α -Methyl- β -phenylstyrol (Methylstilben) ³⁵⁾

1) Umsetzung mit Palladiumchlorid oder Dinatrium-tetrachloro-palladat-(II), Na_2PdCl_4

Die Fällung einer braunen Komplexverbindung aus einer wässrig-essigsauren Lösung von Palladiumchlorid mit α -Methyl- β -phenylstyrol ist nicht gelungen.

Um ein homogenes Reaktionsmedium zu erhalten, wurde Na_2PdCl_4 ⁺), in absolutem Aceton gelöst, mit α -Methyl- β -phenylstyrol umgesetzt. Selbst nach mehrtägigem Stehen bei Raumtemperatur war keine braune Komplexverbindung zu isolieren. Bei beiden Ansätzen entsteht kein Palladium.

2) Umsetzung mit Palladiumchlorid in der Siedehitze; Gelber Komplex

5.69 g PdCl_2 (32 mMol), gelöst in 400 ccm 50proz. Essigsäure, werden zum Sieden erhitzt und mit 6.2 g α -Methyl- β -phenylstyrol (32 mMol), gelöst in wenig Eisessig, in der Siedehitze umgesetzt. Nach 4 Std. läßt man abkühlen und filtriert die ausgeschiedene gelbe pulverförmige Komplexverbindung samt dem mit wenig Palladium verunreinigten kristallisierten Ausgangsmaterial ab.

Aus diesem Gemisch trennt man mit Äther das nicht umgesetzte α -Methyl- β -phenylstyrol durch mehrmaliges Auskochen ab. Es konnten 0.98 g (15.8%) Ausgangssubstanz zurückgewonnen werden.

Eine Carbonylverbindung war nicht nachzuweisen.

Da die gelbe Komplexverbindung äußerst schwer löslich ist, ist ihre Reindarstellung nicht befriedigend gelungen. Sie ist nur in heißem Xylol ein wenig

⁺) Na_2PdCl_4 wurde dargestellt aus einer Lösung von entsprechenden Mengen PdCl_2 und NaCl in Wasser. Nach Entfernen des Lösungsmittels bleibt die braune, pulverförmige, in Wasser leicht lösliche Verbindung zurück. Sie wurde i.V. über Calciumchlorid getrocknet.

löslich, doch tritt beim Versuch der Umkristallisation aus diesem Lösungsmittel bereits geringe Zersetzung ein. Zers.-Punkt $230-235^{\circ}$ unter Palladiumabscheidung.

Ausbeute:

7.15 g gelber α -Methyl- β -phenylstyrol-Komplex
= 66.7 % d.Th., bzg. auf 6.2 g Methylphenylstyrol
= 80.3 % d.Th., bzg. auf 5.22 g Methylphenylstyrol

3.250 mg Substanz, 1.21 mg H_2O , 6.502 mg CO_2 , 1.04 mg Asche

$(C_{15}H_{13}PdCl)_2$ (670.8)	Ber.	C	53.72	H	3.91	Pd	31.81
	Gef.	C	54.60	H	4.17	Pd	32.00

3) Zersetzungsreaktionen der gelben Komplexverbindung

Eine hydrolytische Zersetzung konnte nicht erreicht werden, die Verbindung wurde bei zweistündigem Kochen in 2n Natronlauge nicht angegriffen.

Die thermische Zersetzung, die bei über $350^{\circ}/3$ Torr vorgenommen werden mußte, erbrachte keine definierten Reaktionsprodukte.

α -Phenylstyrol (1.1-Diphenyläthylen) ³⁶⁾

1) Umsetzung mit Palladiumchlorid in 50proz. Essigsäure bei Siedehitze; 1.1.4.4-Tetraphenylbutadien und Benzophenon

1.44 g $PdCl_2$ (8.1 mMol), gelöst in 100 ccm 50proz. Essigsäure, werden zum Sieden erhitzt und langsam mit 1.66 g α -Phenylstyrol (8.7 mMol), gelöst im dreifachen Volumen Eisessig, versetzt. Nach 2 Std. unterbricht man die Reaktion und läßt abkühlen. Den ausgeschiedenen, mit Palladium verunreinigten Niederschlag saugt man ab und extrahiert ihn mit Methylenchlorid. Das Filtrat wird ebenfalls mit Methylenchlorid ausgeschüttelt. Die vereinigten Extrakte werden durch mehrmaliges Ausschütteln mit Wasser bis zu dessen neutraler Reaktion von Essigsäure befreit und 2 Std. über Natriumsulfat getrocknet. Anschließend entfernt man das Lösungsmittel durch vorsichtige Destillation i.V. bis nur mehr ein kleiner Rest bleibt. Zu dem zurückbleibenden öligen Rückstand gibt man wenig Alkohol. Nach kurzer Zeit beginnt die Kristallisation. Nach 24stündigem Stehen im Kühlschrank konnten 0.2 g 1.1.4.4-Tetraphenylbutadien kristallisiert erhalten werden. Umkristallisieren aus Alkohol ergibt gelbliche Prismen. Die sublimierte Substanz ist farblos.

- Schmp. 1) 196.5° (unter Umwandlung der Prismen in tafelförmige Kristalle wird die Schmelze wieder fest)
- Schmp. 2) 204.5°
- Schmp. 3) 195-196° (nach Abkühlen und Wiedererstarren der Probe)

Dieses Verhalten, sowie der Mischschmelzpunkt, die Analyse, die Molekulargewichtsbestimmung und das UV-Spektrum ³⁷⁾ und die blaue Fluoreszenz lassen eindeutige Identifizierung der Substanz mit 1.1.4.4-Tetraphenylbutadien ^{38, 39)} zu.

4.117 mg Substanz, 2.24 mg H₂O, 14.11 mg CO₂

C₂₈H₂₂ (358.4) Ber. C 93.81 H 6.18

Gef. C 93.53 H 6.09

Molekulargewicht nach Rast:

4.2 mg Substanz, gelöst in 48.3 mg Campher ergeben eine Schmelzpunktsdepression von 9.9° (Mittelwert).

Mol.-Gew._{gef.} 348.7

Tabelle 7

Vergleich der UV-Spektren der durch dehydrierende Dimerisation gebildeten Butadienderivate

Butadienderivat	1. Maximum		2. Maximum		3. Maximum	
	$\lambda_{\max}$	lg ϵ	$\lambda_{\max}$	lg ϵ	$\lambda_{\max}$	lg ϵ
2.5-Diphenylhexadien-(2.4)	210	4.22	236	3.98	320	4.45
1.1.4.4-Tetraphenylbutadien (synth.)	210	4.57	250	4.30	346	4.49
1.1.4.4-Tetraphenylbutadien (aus der Umsetzung)	210	4.60	250	4.39	346	4.57

Die im Filtrat der Tetraphenylbutadienfällung enthaltene Carbonylverbindung wird aus der alkoholischen Lösung mit DNP-Hydrazin gefällt. Es ergeben sich 0.13 g DNP-Hydrazon des Benzophenons, Schmp. 242°, was 0.065 g Benzophenon entspricht. Der Mischschmelzpunkt des gefundenen DNP-Hydrazons zeigte mit

dem des Benzophenons keine Depression,

3.11 mg Substanz ergeben bei 25°/702 Torr 0.445 ccm N₂

C ₁₉ H ₁₄ N ₄ O ₄ (362.3)	Ber.	N	15.46
	Gef.	N	15.14

Nach Abtrennung des DNP-Hydrazons wird das Filtrat mit Wasser versetzt und daraus das nicht umgesetzte 1.1-Diphenyläthylen mit Äther abgetrennt. Die ätherische Lösung wird über Calciumchlorid getrocknet und nach Entfernen des Lösungsmittels i.V. fraktioniert. Es konnten 0.46 g (27.8%) α -Phenylstyrol zurückgewonnen werden.

Ausbeuten:

0.2 g 1.1.4.4-Tetraphenylbutadien
 = 11.4% d.Th., bzg. auf 1.66 g α -Phenylstyrol
 = 16.8% d.Th., bzg. auf 1.2 g α -Phenylstyrol

0.065 g Benzophenon
 = 3.9 % d.Th., bzg. auf 1.66 g α -Phenylstyrol
 = 5.6 % d.Th., bzg. auf 1.2 g α -Phenylstyrol

b) Die Umsetzung von 1.44 g PdCl₂ (8.1 mMol) mit 1.66 g α -Phenylstyrol (8.7 mMol) in der Siedehitze über 30 Std. ergibt bei analoger Aufarbeitung neben 0.3 g unverändertem α -Phenylstyrol (18%) folgendes Ergebnis:

Ausbeuten:

0.45 g 1.1.4.4-Tetraphenylbutadien
 = 27.2% d.Th., bzg. auf 1.66 g α -Phenylstyrol
 = 33.3% d.Th., bzg. auf 1.36 g α -Phenylstyrol

0.223 g Benzophenon, gefällt als DNP-Hydrazon (0.447 g)
 = 13.4% d.Th., bzg. auf 1.66 g α -Phenylstyrol
 = 16.4% d.Th., bzg. auf 1.36 g α -Phenylstyrol

β -Phenylstyrol (Stilben)

1) Umsetzung mit Palladiumchlorid in der Siedehitze: Desoxybenzoin

a) 1.44 g PdCl₂ (8.1 mMol), gelöst in 100 ccm 50proz. Essigsäure, werden zum Sieden erhitzt und dazu langsam 1.47 g β -Phenylstyrol (8.1 mMol), gelöst in 10 ccm mäßig warmem Eisessig, zusetzt. Man kocht 1 Std. und verdünnt auf das Doppelte des Volumens mit Wasser, läßt abkühlen und filtriert vom ausgeschiedenen, durch metallisches Palladium schwarz gefärbten

Niederschlag ab. Der trocken gesaugte Rückstand wird mehrmals mit Äther behandelt und so vom Palladium abgetrennt. Die vereinigten Ätherextrakte werden über Calciumchlorid getrocknet. Das beim Verdampfen des Äthers zurückbleibende Kristallisat, ein Gemisch von nicht umgesetztem β -Phenylstyrol und Desoxybenzoin, wird in Alkohol aufgenommen und die Carbonylverbindung mit DNP-Hydrazin gefällt. Es wurden 0.349 g DNP-Hydrazon des Desoxybenzoins, Schmp. 202-203°, erhalten. Aus dem Filtrat läßt sich das nicht umgesetzte β -Phenylstyrol durch Zugabe von Wasser ausfällen. Es konnten 1.065 g (72.5%) zurückgewonnen werden.

Der Mischschmelzpunkt des Desoxybenzoin-DNP-hydrazons zeigte keine Depression; Schmp. 202-203°.

3.839 mg Substanz ergeben bei 24°/705 Torr 0.533 ccin N₂

C ₂₀ H ₁₆ N ₄ O ₄ (376.3)	Ber.	N	14.89
	Gef.	N	14.77

Ausbeute:

0.205 g Desoxybenzoin

= 12.8 % d.Th., bzg. auf 1.47 g β -Phenylstyrol

= 46.6% d.Th., bzg. auf 0.405 g β -Phenylstyrol

b) Die Umsetzung von 0.9 g PdCl₂ (5 mMol) und 0.92 g β -Phenylstyrol (5 mMol) in 100 ccin 50proz. Essigsäure über 12 Std. in der Siedehitze lieferte bei analoger Aufarbeitung folgendes Ergebnis:

Ausbeute:

0.3 g Desoxybenzoin, gefällt als DNP-Hydrazon (0.575 g)

= 30.0 % d.Th., bzg. auf 0.92 g β -Phenylstyrol

= 92.5 % d.Th., bzg. auf 0.298 g β -Phenylstyrol

An nicht umgesetztem β -Phenylstyrol konnten 0.622 g (67.5%) zurückgewonnen werden.

LITERATURHINWEISE

- 1) F.C. Phillips, J. Am. Chem. Soc. 16, 258 (1894)
- 2) S.C. Ogburn und W.C. Brastour, J. Am. Chem. Soc. 55, 1307 (1933)
- 3) J. Smidt und Mitarb., Angew. Chem. 71, 176, 626 (1959)
- 4) J.S. Anderson, J. Chem. Soc. (London) 1934, 971
- 5) M.S. Kharasch, R.C. Seyler und F.R. Mays, J. Am. Chem. Soc. 60, 882
(1938)
- 6) J. Kratzer, Dissertation Universität München, 1960
- 7) L. Wöhler, K. Ewald und H.G. Krall, Ber. dtsch. chem. Ges. 66, 1641 (1933)
- 8) P.E. Slade Jr. und H.B. Jonassen, J. Am. Chem. Soc. 79, 1277 (1957)
- 9) J. Chatt und L.A. Duncanson, J. Chem. Soc. (London) 1949, 3340
- 10) J. Chatt und L.A. Duncanson, J. Chem. Soc. (London) 1953, 2939
- 11) H.B. Jonassen und J.E. Field, J. Am. Chem. Soc. 79, 1275 (1957)
- 12) H.J. Taufen, M.J. Murray und F. Cleveland, J. Am. Chem. Soc. 63, 3500
(1941)
- 13) M.J.S. Dewar, Bull. soc. chim. France, Mem. (5) 18 C 71-79 (1951)
- 14) R.F. Heck und D.S. Breslow, J. Am. Chem. Soc. 82, 750 (1960)
- 15) W. Hieber, O. Vohler und G. Braun, Z. Naturforsch. 13b, 192 (1958)
- 16) E.O. Fischer und R. Jira, Z. Naturforsch. 10b, 355 (1955)
- 17) T.S. Piper, F.A. Cotton und G. Wilkinson, J. Inorg. Nucl. Chem. 1, 165
(1955)
- 18) J. Smidt und R. Jira, Angew. Chem. 71, 651 (1959)
- 19) E. Bergmann, H. Taubadel und H. Weiß, Ber. dtsch. chem. Ges. 64, 1493
(1931)
- 20) M. Tiffeneau, Ann. chim. (8) 10, 150 (1907)
- 21) H. Staudinger u. F. Brensch, Ber. dtsch. chem. Ges. 62, 442 (1929)
- 22) M. Tiffeneau, Comptes rend. 135, 1346 (1902)
- 23) W. Schlenk, J. Appenrodt, A. Michael und A. Thal, Ber. dtsch. chem. Ges.
47, 473 (1914)
- 24) G. Wittig und W. Stilz, Liebigs Ann. d. Chem. 598, 85 (1956)
- 25) G. Wittig und A. Rückert, Liebigs Ann. d. Chem. 566, 101 (1950)
- 26) M. Tiffeneau, Ann. chim. (8) 10, 155 (1907)
A. Klages, Ber. dtsch. chem. Ges. 35, 264, 3506 (1902)
- 27) R.L. Shriner, R.C. Fuson und D.Y. Curtin, The Systematic Identification
of Organic Compounds, New York 1956, S. 219
- 28) L.I. Hatsch und T.L. Patton, J. Am. Chem. Soc. 76, 2705 (1954)
- 29) K. Ziegler, W. Hechelhammer, H.D. Wagner und H. Wilms,
Liebigs Ann. d. Chem. 567, 99 (1950)
- 30) H. Wilms, Liebigs Ann. d. Chem. 567, 96 (1950)
- 31) R. Heilmann und R. Glenat, Bull. soc. chim. France 1955, 1586

- 32) E.E. Royals und E.R. Covington, J.Am.Chem.Soc. 77, 1697 (1955)
- 33) I. Meisenheimer, Liebigs Ann.d.Chem. 442, 194 (1925)
- 34) E. Späth und G. Koller, Ber. dtsh. chem. Ges. 58, 1268 (1925)
- 35) P. Ramart und P. Amagat, Ann. chim. (10) 8, 317 (1927)
- 36) Organ. Syntheses, Bd I, S. 226
- 37) K. Brand und A. Busse-Sundermann, Ber. dtsh. chem. Ges. 83, 119 (1950)
- 38) W. Dilthey und E. Last, Ber. dtsh. chem. Ges. 37, 2639 (1904)
- 39) G. Wittig u. F. V. Lupin, Ber. dtsh. chem. Ges. 61, 1627 (1928)

Lebenslauf

Als Sohn des Oberlehrers der Volksschule Karl Bechter, wurde ich, Max Bechter, am 8. August 1929 in Haslach, Kr. Biberach/Riß, geboren. Vier Klassen Volksschule verbrachte ich in Marstetten-Aitrach, Kr. Wangen /Allg. und wurde danach in die Oberschule für Knaben, Memmingen, aufgenommen. Ab 1941 besuchte ich infolge eines Wechsels des Wohnortes meiner Eltern das Wieland-Gymnasium in Biberach/Riß, wo ich 1949 das Abitur ablegte. Nach zweijähriger Ausbildung zum chem.-techn. Assistenten an der Chemieschule Dr. Grübler, Isny, immatrikulierte ich mich an der phil.-theol. Hochschule in Regensburg. Nach Abbau der dortigen chemischen Abteilung, wechselte ich an die Universität München, wo ich 1957 die Diplomchemiker Hauptprüfung ablegte. Diplom- und Doktorarbeit führte ich am org.-chem. Institut aus.

